N° d'ordre : 293

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ MENTION SCIENCES

par

André TOUSSAINT

Ingénieur Technicien des Industries Chimiques
Ingénieur Technicien des Sciences et Industries Chimiques
Institut Meurice Chimie.

1ÈRE THÈSE : Contribution à l'étude des vibrations des groupes méthylènes dans les composés alicycliques

2ÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 avril 1963 devant la commission d'examen

JURY :

MM.	M. MOUSSERON, Professeur	*Président,*
	M. CHRISTOL,	*Examinateurs,*
	G. LAMATY,	—
	G. CHIURDOGLU,	*Professeur invité*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555624_0041

N° d'ordre : 293

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ MENTION SCIENCES

par

André TOUSSAINT

Ingénieur Technicien des Industries Chimiques
Ingénieur Technicien des Sciences et Industries Chimiques
Institut Meurice Chimie.

1ÈRE THÈSE : **Contribution à l'étude des vibrations des groupes méthylènes dans les composés alicycliques**

2ÈME THÈSE : **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 26 avril 1963 devant la commission d'examen

JURY :

MM. M. MOUSSERON, Professeur	*Président,*
M. CHRISTOL,	*Examinateurs,*
G. LAMATY,	—
G. CHIURDOGLU,	*Professeur invité*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES

DE MONTPELLIER

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY
I. ASSENMACHER

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES :

R. JACQUES
M. CASTERAS
E. CARRIERE
E. TURRIERE
J. SOULA
G. DENIZOT
J. GRANIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. MOUSSERON	Chimie
L. EMBERGER	Botanique
Ch. BOUHET	Physique
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie générale
J.P. ROIG	Physique
P. CHATELAIN	Minéralogie et cristallographie
Mlle O. TUZET	Zoologie et Biologie générale
Mlle G. CAUQUIL	Chimie
J. SALVINIEN	Chimie-Physique
G. COUCHET	Mécanique supérieure
Mlle A.M. VERGNOUX	Physique
J. AVIAS	Géologie
P. VIELES	Chimie
J. RABINOVITCH	Physique
E. KAHANE	Chimie biologique
J.J. MOREAU	Mécanique rationnelle
B. CHARLES	Mathématiques pures
J. MOTTE	Botanique
R. JOUTY	Physique
C. CHALIN	Physique
I. ASSENMACHER	Physiologie animale
B. PISTOULET	Physique
Ch. ROUMIEU	Mathématiques
A. POITIER	Chimie minérale

PROFESSEUR TITULAIRE en surnombre :

M. BOUIX	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme J. CHARLES	Mathématiques
R. JACQUIER	Chimie
Mme M. DE POUCQUES	Botanique
R. LAFONT	Physique
P. MURAOUR	Géophysique appliquée
J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
Mme. M. LAFON	Mathématiques
M. MATTAUER	Géologie
P. CAILLON	Physique
G. TOURNE	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES :

L. EUZET	Zoologie
J. REMY	Géologie
Mme G. VERNET	Biologie animale
H. ANDRILLAT	Astronomie
P. DEMANGEON	Géologie
Ch. SAUVAGE	Botanique
A. BONNET	Botanique
H. CHRISTOL	Chimie
E. GROUBERT	Physique
J. ROUZAUD	Chimie
Mme H. GUASTALLA	Biologie physico-chimique
J.P. LAFON	Mathématiques
A. STEINER	Psychophysiologie
G. LAMATY	Chimie
C. DELOUPY	Physique
L. GRAMBAST	Botanique
R. GAUFRES	Chimie
F. PROUST	Géologie
A. BASSOMPIERRE	Physique
A. MARTINEAU	Mathématiques

CHARGES d'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC	Mathématiques
A. STURER	Mathématiques
Mlle A. BAILLETTE	Mathématiques

SECRETAIRE PRINCIPAL :

E. SIAU

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Que notre Maître, Monsieur le Professeur M. MOUSSERON, Directeur de ce travail, veuille trouver ici l'expression de notre gratitude pour l'aide, tant scientifique qu'humaine, qu'il nous a accordée.

Notre reconnaissance va, d'autre part, à Monsieur G. CHIURDOGLU, Professeur à l'Université de Bruxelles, et à Monsieur Th. DOEHAERD, Professeur à l'Institut des Industries de Fermentation - Institut Meurice-Chimie, à qui nous devons notre formation. Nous les remercions de leur sollicitude de tous instants.

A Monsieur le Directeur Honoraire Ch. MEURICE et à Monsieur G. CHILTZ, Directeur de l'Institut des Industries de Fermentation - Institut Meurice-Chimie, nous voudrions adresser nos très sincères remerciements pour nous avoir donné la possibilité de réaliser ce travail et de nous avoir encouragé de surcroît.

Nos remerciements vont encore à Monsieur le Président du C.E.R.I.A., Ch. COURDENT, à Monsieur le Directeur général, W.G.TORDEUR, ainsi qu'à l'Administration de la Province de Brabant.

Nous adressons à Monsieur J. REISSE, Assistant à l'Université Libre de Bruxelles, et Professeur à l'Institut des Industries de Fermentation- Institut Meurice-Chimie, nos très amicaux remerciements pour les discussions intéressantes que nous avons eues avec lui.

Enfin, il nous est agréable de témoigner notre reconnaissance au personnel de l'Institut des Industries de Fermentation - Institut Meurice-Chimie et plus particulièrement à Mademoiselle J. Muylaert.

TABLE DES MATIERES

		Page
Introduction		1
Chapitre I :	Généralités sur la spectroscopie des Molécules Polyatomiques .	3
	1) Traitement classique du calcul des modes normaux	3
	2) Problème inverse	7
	3) Couplage au sein des molécules	9
	4) Résonance de Fermi	11
	5) Fréquences de groupes	11
	6) Fréquences caractéristiques du groupe méthylène	12
Chapitre II :	Composés alicycliques.	18
	1) Problème des conformations	18
	2) Pureté conformationnelle	20
	3) Conformations actuellement connues	22
	a) les cyclanes	22
	b) les cyclanones	25
Chapitre III :	Partie expérimentale .	26
	1) Spectres Infra-rouges	26
	2) Spectres Raman	27
	3) Substances utilisées	28
	4) Présentation des résultats expérimentaux	29
Chapitre IV :	Discussion des résultats .	41
	A - Choix des hypothèses de travail	
	1) arguments non spectroscopiques	41
	2) arguments spectroscopiques	42

./.

Page

B - Etude des cyclanes .

1) Analyse de la région de stretching CH 51

2) cyclodécane 56

3) cyclooctane 58

4) cyclodécane 58

5) cycloheptane 64

6) cyclononane 65

7) cycloundécane 65

8) cyclanes à nombre de carbone supérieur à 12 66

C - Etude des cyclanones

1) Considérations générales 67

2) interprétation générale de la région de stretching 71

3) interprétation générale de la région de scissoring 71

4) remarques relatives à divers cycles 75

Addendum : Les cyclynes 77

Résumé - Conclusions 79

Annexe 1 - Spectres Infra-rouges relevés sur le spectrophotomètre Hilger H 800 84

Annexe 2 - Spectres Infra-rouges relevés sur le spectrophotomètre Perkin Elmer 125 85

Annexe 3 - Spectres des cyclynes (Hilger H 800) 86

Annexe 4 - Notations des classes de symétrie et modes 87

Bibliographie 88

INTRODUCTION

Le présent travail a été entrepris en vue d'approfondir la notion de "méthylènes différents", surtout dans l'étude des cycles de taille moyenne.

Depuis que Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch[37][38] ont présenté, au colloque international de Montpellier (Septembre 1959), des modèles de cycles, compatibles avec les fréquences observées en infra-rouge dans la région des vibrations $\delta_{(CH2)}$ (mode scissoring des méthylènes), plusieurs travaux, communiqués à la même occasion, ou publiés ultérieurement, ont apporté des éléments nouveaux, qui imposaient une mise au point de la question.

Tout d'abord, certaines hypothèses de travail, qui pouvaient paraître simplistes ou audacieuses, ont reçu des confirmations directes ou indirectes; c'est ainsi que la notion de "pureté conformationnelle" - assez controversée dans les cycles supérieurs, où l'isomérie de rotation peut donner lieu, à priori, à plusieurs conformères différents - est aujourd'hui généralement acceptée et considérée comme très vraisemblable.

D'autre part, les nouvelles déterminations de structures par rayons X ont confirmé que les angles CCC s'écartent souvent notablement de la valeur classique de 109°28', matérialisée dans la plupart des modèles moléculaires; de ce fait, ceux-ci peuvent induire en erreur dans la résolution de certains problèmes, pour lesquels il convient de préférer d'autres modèles.

Ensuite, on a trouvé, par les rayons X, les conformations de dérivés solides du cyclononane et du cyclodécane; elles sont différentes de celles proposées pour les cyclanes correspondants, ce qui nécessite d'examiner si elles s'accorderaient éventuellement avec les données spectroscopiques connues pour ceux-ci.

Enfin, il convient surtout d'étendre l'étude de ce problème en multipliant et en affinant les données spectroscopiques: prise des spectres Raman, emploi d'une optique de CaF_2 ou d'un réseau, pour améliorer la résolution dans la région des modes scissoring $\delta_{(CH2)}$, examen de la région des modes stretching $\nu_{(CH)}$.

Nous avons disposé, pour ce travail, de cyclanes et de cyclanones, en provenance, respectivement, des laboratoires du Professeur Coops et du Professeur Chiurdoglu; nous avons synthétisé le cycloheptane et le cyclodécane; nous n'avons cependant pu prendre le spectre Raman de certains éléments, qui ne se trouvaient pas en quantité suffisante.

Notre choix a évidemment porté sur ces composés, car ils sont dépourvus de tous autres radicaux que les méthylènes faisant l'objet du travail; pour la même raison, nous avons aussi étudié quelques cyclynes (addendum).

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE DES MOLECULES POLYATOMIQUES.

Il existe essentiellement deux manières d'interpréter les données des spectres infra-rouges et Raman: celle des spectroscopistes, qui requiert des connaissances théoriques approfondies et de longs calculs, celle des chimistes organiciens, qui consiste à observer des corrélations entre structure, d'une part, fréquences et intensités, d'autre part.

Ces deux manières de traiter les données spectroscopiques sont naturellement liées aux buts poursuivis par ces deux catégories de chercheurs.

On constate cependant que, sans pour cela se livrer eux-mêmes à des calculs théoriques, les organiciens pourraient fréquemment retirer beaucoup plus de renseignements de leurs données spectroscopiques, s'ils avaient une meilleure connaissance de certaines notions familières aux théoriciens. Il s'agit, par exemple, de notions telles que: fonction potentielle, classes de symétrie, couplage entre groupements, règles de sélection, etc....

Dans certains problèmes délicats, et celui que nous allons traiter en est un, il n'est pas possible d'interpréter qualitativement les résultats d'une manière correcte sans avoir des idées précises sur ces questions. C'est la raison de ce premier chapitre.

1) Traitement classique du calcul des modes normaux

La détermination des modes normaux de vibration des molécules se fait en considérant celles-ci comme constituées par des points matériels correspondant aux atomes, liés entre eux par des forces ("forces de liaison"), qui les maintiennent dans des positions d'équilibre, déterminant la configuration au repos de la molécule. Chacun de ces points peut être défini dans un système d'axes x, y, z, par trois coordonnées.

La théorie montre qu'une molécule à n atomes possède, de ce fait, 3n - 6 modes de vibration normaux. La détermination des fréquences de vibration est théoriquement possible dès que l'on connaît l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de la molécule.

L'énergie cinétique, T, est déterminée sans approximation aucune; il suffit de connaître les masses m_i des atomes:

$$2\,T = \sum_{i=1}^{3n} m_i \cdot \dot{\zeta}_i^{\,2} ,$$

où les ζ_i sont les 3n composantes cartésiennes des déplacements des n atomes, et les $\dot{\zeta}_i$ celles des vitesses correspondantes. En introduisant les coordonnées pondérées:

$q_i = m_i^{\frac{1}{2}} \cdot \zeta_i$, on trouve : $2\,T = \sum_{i=1}^{3n} \dot{q}_i^{\,2}$.

La fonction potentielle V est inconnue à priori; elle est fonction de la position relative des atomes et ne dépend que de leurs déplacements dans le système de coordonnées choisi. On l'exprime sous la forme:

$$2\,V = 2\,V_o + 2\sum_{i=1}^{3n} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_o \cdot q_i + \sum_{i,j=1}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i\, \partial q_j}\right)_o q_i q_j + \cdots\cdots .$$

On est libre de choisir $V_o = 0$, pour l'énergie potentielle de la molécule au repos ($q_i = 0$); d'autre part, la position d'équilibre doit correspondre à un minimum de V, donc $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right) = 0$; si on admet que les déplacements atomiques sont petits, on peut négliger les termes d'ordre supérieur en les q_i, ce qui revient à adopter pour la fonction potentielle une forme quadratique, qui n'est autre que la généralisation de la fonction potentielle d'un oscillateur biatomique harmonique. On peut écrire:

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i\, \partial q_j}\right)_o q_i q_j, \qquad \text{ou:} \quad 2V = \sum_{i,j=1}^{3n} f_{ij} \cdot q_i \cdot q_j \text{ , avec :}$$

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i\, \partial q_j}\right)_o .$$

L'énergie potentielle, étant fonction des déplacements des atomes à partir de leur position d'équilibre, sera utilement calculée au départ des variations Δr des longueurs des liaisons et des variations $\Delta\alpha$ des angles de liaison, c'est-à-dire en coordonnées internes.

L'énergie cinétique devra, bien entendu, être calculée avec les mêmes coordonnées, par les transformations mathématiques adéquates.

La fonction potentielle se rencontre donc souvent sous la forme suivante, exprimée en coordonnées internes, et dont chaque terme a un sens physique clair:

$$2V = \sum_i k_i . \Delta r_i^2 + \sum_{i,j} k_{ij} . \Delta\alpha_{ij}^2 + 2 \sum_{i,j} k'_{ij} \Delta r_i \Delta r_j + 2 \sum_{i,j,k} k_{ij,k} \Delta\alpha_{ij} . \Delta r_k$$

$$2 \sum_{i,j,k,l} k_{ij,kl} . \Delta\alpha_{ij} . \Delta\alpha_{kl}$$

où, cette fois, chaque indice correspond à une liaison; un double indice indiquera donc un angle. Dans cette forme générale de 2V, les différents termes s'appellent respectivement: termes de valence, termes de déformation, termes de couplage "longueur-longueur", termes de couplage "longueur-angle", termes de couplage "angle-angle". Il est à noter que d'autres fonctions potentielles, soit plus générales, soit simplifiées, ont été avancées, en fonction du problème traité (molécules compliquées ou non); en général, on cherche à réduire le nombre de constantes de force au minimum compatible avec les données expérimentales à justifier; souvent, on se contente des termes principaux en Δr_i^2 et $\Delta\alpha_{ij}^2$.

Les équations de Lagrange permettent d'écrire:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right) + \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right) = 0, \qquad i = 1, 2 \ldots 3n,$$

ce qui peut encore s'écrire sous la forme : $\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3n} f_{ij} . q_j = 0$

On obtient donc ainsi un système d'équations différentielles linéaires du deuxième ordre à 3n équations simultanées. On sait que des équations de ce type admettent des solutions de la forme :

$$q_i = A_i . \cos \lambda^{\frac{1}{2}} . t \ , \quad A_i \text{ et } \lambda \text{ étant des constantes}$$

à déterminer (à noter que l'on montre que les atomes vibrent en phase). Il y a 3n mouvements possibles, correspondant aux 3n valeurs de λ qui satisfont l' "équation séculaire" ou "déterminant aux fréquences"

$$\begin{vmatrix} f_{1,1} - \lambda & f_{1,2} & f_{1,3} & \cdots\cdots & f_{1,3n} \\ f_{2,1} & f_{2,2} - \lambda & f_{2,3} & \cdots\cdots & f_{2,3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ f_{3n,1} & f_{3n,2} & f_{3n,3} & \cdots\cdots & f_{3n,3n} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Parmi ces 3n valeurs de λ , six sont toujours nulles (cinq si la molécule est linéaire) et correspondent aux mouvements d'ensemble de la molécule de translation et de rotation. Les 3n - 6 autres racines sont, à la constante $4\pi^2$ près, les carrés des fréquences des 3n - 6 modes normaux.

On voit que, si la géométrie de la molécule est connue, de même que la valeur des constantes f_{ij}, il y a moyen de calculer théoriquement les fréquences de vibration de la molécule. Notons que la résolution exacte du problème n'est possible aisément que si les déterminants ne sont pas d'un ordre plus élevé que 4 ou 5; la résolution des déterminants d'ordre supérieur nécessite des méthodes spéciales et souvent bon nombre d'approximations. (2)(6)(8)(60)(68)(84)(85)(86)(97)(112)

Parmi celles que l'on utilise couramment, nous croyons bon de signaler les suivantes :

- on sépare les modes normaux de la molécule en deux grands types : les fréquences de groupes et les fréquences du squelette, et on les traite séparément. Ceci a pour effet de diminuer l'ordre du déterminant (ou de l'équation séculaire). Cela revient, par exemple, à considérer les mouvements du groupe C-H et HCH liés à un squelette rigide, d'une part, et d'autre part, les mouvements du squelette dans lequel les CH_3, CH_2, CH... sont traités comme des unités rigides. Bien entendu, cette méthode ne permet pas d'étudier d'éventuelles interactions entre mouvements de squelette et de groupes, ce qui revient à dire qu'elle ne pourra être appliquée avec succès que si ces interac-

tions sont négligeables. Ce traitement donne souvent de bons résultats et il y a d'ailleurs une foule d'évidences spectroscopiques[69] qui montrent qu'il est logique, dans certaines conditions et en première approximation, de considérer comme distincts les modes de vibration du squelette et ceux de groupes.

- on peut aussi négliger les interactions entre les différents types de mouvement d'un même groupe. Ceci revient à considérer la molécule comme constituée par des oscillateurs couplés, ayant chacun plusieurs fréquences propres, dont chacune ne dépend que d'une constante de force. C'est ce que font Zbinden et Snyder[67][112] dans leur étude sur les n-paraffines.
- enfin, on peut aussi, dans une molécule possédant des groupes semblables, négliger les interactions entre ces divers groupes.

Le problème se trouve facilité quand la molécule possède des éléments de symétrie, car cela réduit le nombre de constantes de force, ainsi que les constantes d'interactions (les plus difficiles à déterminer).

De plus, les modes de vibration peuvent être classés suivant leur comportement à l'égard des éléments de symétrie, en modes symétriques, antisymétriques et dégénérés, qui ont des propriétés différentes (polarisation, largeur de bande...). L'attribution des raies ou bandes aux différents modes de vibration en est largement facilitée.

2) Problème inverse.

En fait, ce qui intéresse le chimiste, c'est de pouvoir déterminer, à l'aide du spectre connu, quelle est la configuration de la molécule; il s'agit donc du problème inverse. En effet, connaissant les fréquences de vibration, on doit déterminer les constantes de force, les distances et les angles de la molécule. La résolution du problème se révèle extrêmement compliquée pour des raisons tant théoriques que pratiques.

Tout d'abord, présenté sous une forme aussi générale, le

problème est largement indéterminé: il y a en effet beaucoup plus d'inconnues que de données. Il est donc indispensable, soit de multiplier les données en examinant des séries de molécules (dont on a de bonnes raisons de croire qu'elles ont de nombreux paramètres communs, par exemple des molécules isotopiques), soit de faire arbitrairement, avec autant de doigté que possible des hypothèses simplificatrices. Parmi celles-ci, nous en avons signalé quelques unes plus haut, déjà utilisées pour la résolution du problème direct; elles concernent essentiellement les forces. En ce qui concerne les angles et les distances, jusqu'à ces dernières années, on les imaginait très constants d'une molécule à l'autre pour des liaisons semblables (angle de 109°28' pour sp^3, 120° pour sp^2, 180° pour sp), hypothèse d'ailleurs matérialisée par la majorité des modèles moléculaires; l'analyse des structures par rayons X a montré que ces simplifications étaient parfois dangereuses; elles laissent à notre avis dans l'ombre, une des causes principales de la différenciation des méthylènes, qui font l'objet de ce travail.[31][41][42][54]

Du pont de vue théorique, le problème le plus aigu est certainement celui du choix de la fonction potentielle la mieux adaptée, car, comme le montre l'équation séculaire obtenue au départ du potentiel le plus général, le nombre de constantes de force indépendantes est toujours plus grand que le nombre total de bandes fondamentales(I.R. + Raman), sauf pour des molécules possédant une très haute symétrie.

La détermination exacte de tous les angles et distances supposerait donc la connaissance parfaite des forces agissant entre atomes liés et atomes non liés. Or ceci n'est pas le cas actuellement, quoiqu'on puisse cependant serrer le problème de très près par l'utilisation de certaines formules empiriques.[14][15][17][20][47][49] On est même étonné du peu de connaissances que nous avons à ce sujet[66]; ce fait est certainement dû à la difficulté de sélectionner les raies ou les bandes qu'il convient d'attribuer à tous les modes fondamentaux de vibration dans le spectre. On doit souvent se contenter d'analogies avec les résultats obtenus pour des molécules simples, ou similaires.

L'expérience montre en effet que si, d'une part, certaines bandes sont parfois confondues (dégénérescence vraie ou acciden-

telle), il apparaît aussi dans le spectre d'autres bandes: bandes de combinaison, harmoniques des fondamentales...; que, d'autre part, certaines fondamentales peuvent manquer, faute d'une intensité suffisante. La sélection des fréquences fondamentales nécessite donc la connaissance à priori des régions spectrales où l'on peut s'attendre à trouver tel ou tel mode de vibration, et, par conséquent, le relevé et l'étude corrélative d'un très grand nombre de composés homologues. Ceci met déjà l'accent sur le concept de fréquence de groupe dont nous reparlerons plus loin.

3) Couplage au sein des molécules.

Le mot "couplage" est utilisé dans diverses acceptions, parfois erronées d'ailleurs, et il arrive fréquemment que l'on attribue tel ou tel effet à des couplages, sans en avoir précisé la définition.

Nous avons déjà utilisé ce mot pour désigner les termes que l'on introduit dans la fonction potentielle en coordonnées internes à côté de ceux relatifs aux différents angles et liaisons; on dit aussi que ce sont des termes d'interaction angle-liaison, liaison-liaison..., mais le mot "couplage" a un sens plus général, que l'on retrouve en mécanique rationnelle dans l'étude des vibrations des systèmes.

Une molécule peut être considérée comme un assemblage de groupes et de liaisons, que nous appellerons des vibrateurs ou des oscillateurs, possédant chacun une ou plusieurs fréquences propres de vibration. Ainsi la molécule CH_3Cl est composée d'un vibrateur simple C-Cl et d'un vibrateur-groupe CH_3 ayant un carbone commun; CH_3 est lui-même un assemblage de trois vibrateurs C-H identiques. Il n'est pas possible que l'un de ces vibrateurs oscille sans imposer à l'autre un régime de vibrations forcées, qui seront cependant de faible amplitude si les fréquences propres des deux vibrateurs sont fort différentes. C'est ce qui justifie qu'on puisse dire, d'une part, que, en toute rigueur, tout mode de vibration d'une molécule est un mouvement d'ensemble de tous les atomes, d'autre part, que la majorité des fréquences observées sont caractéristiques avant tout de certains groupes ou liaisons, seulement dans une moindre proportion du voisinage immédiat de ceux-ci, et moins encore du restant de la molécule.

En bref, dans un mode de vibration, l'énergie potentielle et cinétique

est généralement localisée principalement dans une liaison ou groupe, une petite fraction seulement étant répartie dans le reste de la molécule. On dit que tous ces groupes ou liaisons formant la molécule et ayant nécessairement des atomes communs forment, de ce fait, un système d'oscillateurs couplés; c'est principalement par les variations de distances et d'angles correspondant aux termes principaux de la fonction potentielle que l'énergie se transmet dans toute la molécule; toutefois, il est parfois nécessaire d'ajouter les termes de couplage dont il a été question pour rendre compte plus exactement des fréquences observées.

Un mode de vibration est d'autant mieux localisé à une seule liaison ou un seul groupe que sa fréquence est différente des fréquences propres des autres oscillateurs ou que, pour des raisons géométriques (par exemple vibration dans un plan perpendiculaire à la liaison contigüe, qui doit assurer le couplage) le mouvement se transmet mal au reste de la molécule. Ainsi, si l'on considère le vibrateur C-H dans une molécule, l'hydrogène ayant une masse bien plus petite que tous les autres atomes de la molécule, l'amplitude du mouvement de ces derniers sera petite vis-à-vis de celle de l'hydrogène, et, en première approximation, on peut considérer que l'atome d'hydrogène oscille autour d'une position d'équilibre par rapport à une masse très grande; sa fréquence de vibration ne dépend donc pratiquement que de la force avec laquelle il est lié au reste de la molécule. Ceci est d'ailleurs vrai chaque fois qu'une liaison s'établit entre un atome lourd et un autre atome léger.

La situation se complique, et fait d'ailleurs apparaître l'importance des couplages, lorsque, dans une molécule, il y a plusieurs vibrateurs identiques, c'est-à-dire possédant les mêmes constantes de force et donc, mêmes fréquences propres individuelles; si faible que soit alors le degré de couplage entre ces vibrateurs identiques (mouvements dans des plans perpendiculaires, vibrateurs séparés par d'autres oscillateurs de fréquences différentes), il se produit le phénomène de résonance, bien connu en mécanique, par lequel l'énergie se répartit également entre les oscillateurs identiques. De plus, ce phénomène donne naissance à autant de bandes de vibration qu'il y a de vibrateurs identiques: il y a "splitting" de la fréquence caractéristique.

Plus intense est le couplage mécanique, plus différenciés en fréquence sont les modes de vibrations dus à ces couplages. Ce type de complication se rencontre par exemple dans les vibrations de squelette C-C[67][97][112] et les modes de wagging et rocking dans les chaînes paraffiniques.

4) Résonance de Fermi

Elle se distingue de la résonance entre groupements identiques, par le fait qu'il s'agit cette fois d'interaction entre modes de vibration de fréquences non exactement égales, mais très voisines.
Ce phénomène se produit aussi bien entre deux modes fondamentaux qu'entre un fondamental et un harmonique (ou une combinaison) pourvu qu'ils soient de même espèce (même classe de symétrie)[2][8][64].
Il se produit - a) un écartement entre les positions des maxima des deux modes qui résonnent, - b) une exaltation de l'intensité du mode le moins intense au détriment de l'autre. Plus la résonance est grande, plus on tendra à avoir l'égalité des intensités. Une telle résonance a lieu, selon certains auteurs vers 2950 cm^{-1}, entre le $\nu_{(CH)}$ et $2 \times \delta_{(CH2)}$ des méthylènes et aussi entre $\nu_{(CH)}$ et $2 \times \delta_{(CH3)}$ des méthyles.

5) Fréquences de groupes

Les vues théoriques exposées ci-dessus sont entièrement confirmées par l'examen empirique des spectres[1][4].
On a effectivement très vite constaté que certains groupes d'atomes donnaient lieu à une ou plusieurs bandes de vibration, de fréquences quasi constantes, quel que soit l'édifice moléculaire auquel ils se trouvent attachés. On a aussi observé que la position exacte de la fréquence était étroitement liée à l'environnement immédiat.

Plus tard, des travaux théoriques ont montré que certains modes de vibration, pour certains groupements atomiques, pouvaient effectivement se traiter quasi indépendamment du reste de la molécule de laquelle ils faisaient partie intégrante[27][59][69]. Dès lors, on s'est surtout attaché à déterminer et à sélectionner le plus grand nombre possible de telles fréquences se rapportant bien entendu à un grand

nombre de groupements atomiques caractéristiques (C-H, C=O, C=C ...).

Tous ces travaux ont, bien entendu, un caractère approximatif et ne conduisent, en fait, qu'à des corrélations. Ce n'est qu'assez récemment que l'on s'est attaché à un problème plus intéressant, à savoir celui de déterminer, pour une fréquence de groupe donnée les causes des petites variations qu'elle peut subir, en terme de masse, de géométrie moléculaire, de variations de constantes de force, de proximité d'un dipôle, etc... Les meilleurs travaux récents de ce type sont, à notre avis ceux relatifs aux fréquences des groupements méthyles, et à la vibration $\nu_{C=O}$ des cétones.[28][29][35][59].

6) Fréquences caractéristiques des groupes méthylènes.

Un groupe méthylénique attaché à un squelette carboné possède six modes de vibration, représentés schématiquement ci-dessous* :

"stretching symétrique"

ν_s

"stretching antisymétrique"

ν_a

"scissoring"

$\delta_{(CH2)}$

"rocking"

γ_r

"wagging"

γ_w

"twisting"

γ_t

En fait, seuls les trois modes représentés à la première ligne sont propres au méthylène isolé et impliquent des déformations de celui-ci (de distances et d'angle); ils sont d'ailleurs au nombre de (3x3)-6=3.

---

* Nous utilisons dans le texte la terminologie anglo-saxonne des modes de vibration. Signalons que dans la terminologie française, le terme de stretching est traduit par vibration de valence, et que le terme scissoring est traduit par vibration de déformation ou de cisaillement.

Quant aux trois modes représentés à la deuxième ligne, ce sont des oscillations du méthylène "rigide" par rapport au squelette carboné, consistant essentiellement en variation d'angle HCC.

La localisation des fréquences de stretching (ν_{C-H}) et de scissoring (δ_{CH2}), respectivement aux environs de 2900 et 1450 cm^{-1}, est connue depuis longtemps. Par contre, ce n'est que depuis 1961, à la suite de nombreux travaux sur les n-paraffines et le polyéthylène que l'on a attribué avec certitude les modes de rocking, de wagging et de twisting.[7][97] Ceci provient de ce que, comme Sheppard et Simpson [95] l'ont montré, les mouvements de stretching et de scissoring ne sont pratiquement pas couplés, ni entre eux, ni avec les autres mouvements; ceux-ci par contre, sont couplés dans des proportions variables, ce qui peut donner naissance à de nombreuses bandes dont les fréquences sont loin d'être aussi localisées que celles de stretching et de scissoring.[7][30][60][73][80][85][86][103][104][108]

a) Mode de stretching:

On doit distinguer deux modes de stretching, le symétrique et l'antisymétrique (par rapport au plan de symétrie du méthylène isolé). Ceci est dû, comme on l'a vu plus haut, à ce que le méthylène est constitué par deux vibrateurs C-H identiques, fortement couplés entre eux. Les deux fréquences se situent respectivement vers 2850 et 2920 cm^{-1}.

On trouve également dans cette région le stretching des groupes CH_3 , =C-H , ainsi que le premier harmonique des bandes situées vers 1450 et 1350 cm^{-1}.

La position et l'intensité de ces bandes peuvent être influencées par la présence voisine d'un hétéroatome, d'un carbonyle, d'une triple liaison ... et par la tension cyclique.

b) Mode de scissoring:

L'absorption ou la diffusion due à ce mode de déformation est fort bien localisée dans le spectre (1400 - 1500 cm^{-1}) et l'attribution des bandes dans cette zone a été entièrement confirmée par l'étude de composés deutérés. La deutération remplace simplement les fréquences du groupe méthylène par celles du droupe CD_2 , généralement sans rien modifier au reste du spectre.[4][57][58]

De nombreux travaux ont montré qu'il n'y a, à première vue pas de couplages significatifs entre méthylènes[4] voisins d'une molécule contenant plusieurs méthylènes, pas plus qu'entre groupes méthylènes et squelette carboné.[4][57] Nous discuterons ce point dans la suite car il est de première importance pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Jones, en 1957, étudie avec beaucoup de précision les coefficients d'absorption en I.R. des bandes en 1467 cm^{-1} des n-paraffines; l'ε de cette bande, en fonction du nombre n de méthylènes, croît de huit unités par méthylène[4], mais cette droite ne passe pas par l'origine pour n = 0 . Tout comme Dijkstra[40], Jones attribue cet effet à la superposition à cette fréquence de deux bandes.

La fréquence de scissoring est unique pour les n-paraffines - 1467 cm^{-1} - le cyclohexane -1453 cm^{-1} - le cyclopentane -1455 cm^{-1}. On retrouve également une bande unique en Raman, mais à une fréquence légèrement différente qu'en I.R., respectivement 1455, 1444, 1446 cm^{-1}. Son intensité est fortement influençée par l'environnement.[4]

La valeur exacte de la fréquence de ce mode est sensible aux effets de tensions cycliques, et à la proximité de certains groupements tels que C=O , C=C ... On a relevé dans la littérature quelques corrélations entre la fréquence et la structure. Citons Jones[58] qui différencie entre eux les méthylènes appartenant au cycle pentanique, hexanique et de la chaîne latérale dans les stéroïdes; citons aussi le cas bien connu des méthylènes en α du carbonyle cétonique.

Cette notion de méthylènes différents par leur environnement a été étendue par Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch[37][38][109] aux méthylènes des cyclanes, dans lesquels la différence d'environnement tient uniquement à des effets de conformation. Nous y reviendrons dans la suite puisque le présent travail traite particulièrement de ce sujet.

Il est à noter également que dans le cas des dérivés à longues chaînes polyméthyléniques et dans les n-paraffines cristallines, la bande du scissoring présente de remarquables effets de dédoublement analogues à ceux rencontrés pour la bande de rocking. Ce dédoublement est imputé à des couplages intermoléculaires H...H entre méthylènes de chaî-

nes voisines fort rapprochées.[93][98][99][101]

A noter que l'on retrouve aussi dans la région des scissoring, les vibrations $\delta_{(CH3)}$ dégénérées, certains modes des composés aromatiques ainsi que des groupements -COOH , $-COONH_2$, NH_2^+ .[1][4]

c) Modes de wagging et de twisting :

Les auteurs s'accordent à situer ces deux modes entre 1380 et 1150 cm^{-1} .[30][46][92][106] On constate que cette région du spectre est extrêmement encombrée (même en l'absence de groupements fonctionnels) et les risques de confusion avec les vibrations de squelette sont grands. Ces bandes présentent une intensité faible[71][93]. Des études théoriques sont venues confirmer l'attribution proposée, notamment un travail récent, dû à Nielsen[77].

L'attribution certaine des bandes de wagging des n-paraffines n'a été réalisée que ces deux dernières années, grâce à l'étude spectroscopique de onze n-paraffines cristallines de C_{20} à C_{30} , par Snyder. Dans cette étude,[71][98] l'auteur suppose l'absence totale de couplage entre le mode de wagging et celui relatif aux autres angles et liaisons. Le nombre et la position des bandes attribuables à ce mode s'expriment par une relation simple en fonction d'un seul paramètre, qui est la différence de phase dans le mouvement de deux méthylènes adjacents. L'analyse du spectre s'accorde avec cette hypothèse. On a :

$$\nu^2 = (177{,}6 - 21{,}7.\cos\varphi - 4{,}4.\cos^2\varphi - 8{,}5.\cos^3\varphi).10^4$$

où $\varphi = \frac{k}{m+1}$, m étant le nombre de méthylènes et k = 1, 2 ... 1/2(m-2) ou (m-2) suivant que la paraffine a la symétrie C_{2h} ou C_{2v} .

Par contre, l'attribution des modes de twisting prête encore à confusion[76][108], parceque, d'une part, les intensités de ces bandes sont très faibles, et que, d'autre part, il existe un couplage assez important entre les différents mouvements de twisting.[97]

d) Mouvement de rocking :

On doit s'attendre à obtenir, pour les n-paraffines, comme dans le cas du wagging autant de bandes attribuables à ce mode qu'il

y a de groupements méthylènes (pour une symétrie C_{2v} , c'est-à-dire un nombre impair de méthylènes ; pour une symétrie C_{2h} , soit un nombre pair de méthylènes, la moitié des modes sont exclus en I.R.); leurs fréquences sont reliées entre elles par la phase de leur vibration entre 0° et 180°, et distribuées régulièrement dans un intervalle de fréquences d'autant plus étendu que le couplage est important. On observe effectivement entre 1050 et 700 cm^{-1}, une distribution régulière de bandes d'absorption dans le spectre I.R. des n-paraffines cristallines que l'on peut attribuer au mode de rocking.[97][107] L'analyse mathématique montre que l'intervalle donné se rapporte bien à ce mode.[75][84][96][108]

Ces bandes possèdent une intensité moyenne en I.R., la plus intense se situant à 720 cm^{-1}; cette dernière est attribuée au mode de vibration dans lequel tous les méthylènes vibrent en phase. Il semble toutefois qu'un nombre minimum de méthylènes contigus et colinéaires soit nécessaire pour donner naissance à cette bande : quatre pour Stern et Sutherland[100], cinq pour Snyder[95] Sheppard et Simpson, six pour Mac Murry. Snyder[97] a attribué à chaque mode de rocking la bande qui lui correspond dans le spectre I.R. des n-paraffines cristallines. Les fréquences sont données par la formule :

$$\nu^2 = (61{,}41 - 21{,}70.\cos\varphi + 10{,}72.\cos^2\varphi - 5{,}29.\cos^3\varphi + 6{,}85.\cos^4\varphi)10^4$$

dans laquelle φ a la même signification que précédemment.

Il est à noter, et le calcul le montre, que ce mode est très sensible aux déviations de planéité[79], ainsi qu'aux effets conformationnels et aux couplages.[16]

La régularité des bandes observée dans le cas des n-paraffines disparaît pratiquement quand la chaîne est substituée, et l'attribution devient impossible.

On rencontre aussi dans cette région les modes de stretching C-C de la chaîne carbonée pour laquelle on trouve également, à cause du couplage, plusieurs bandes. Le groupement méthyle donne également lieu à des bandes dans cette région de 1140 à 1120 cm^{-1} et à 890 cm^{-1} qui sont des mouvements du méthyle rigide par rapport à la chaîne carbonée.

Un dédoublement de la bande I.R. est nettement observable dans

les paraffines cristallines; il est dû à un effet intermoléculaire comme pour la bande du scissoring.[50][65][101] Dans une étude critique de ce phénomène, Snyder[98], parmi les diverses causes susceptibles de l'expliquer, ne retient comme valables que les forces intermoléculaires H...H de méthylènes voisins dans des chaînes voisines du réseau cristallin.

e) Conclusions :

Il apparaît de ce qui précède que deux régions sont susceptibles d'être étudiées sans crainte de confusion dans l'attribution des bandes à un mode donné : ce sont, d'une part, la région du stretching (3000 - 2800 cm^{-1}) et d'autre part, la région du scissoring (1400 - 1500 cm^{-1}), à condition d'exclure les composés contenant les groupements CH_3 , $>C=CH_2$, COOH , NH_2 , $COONH_2$, en particulier.

mode	région cm^{-1}	intensité	attribution	interférence principale
stretching	3000 à 2800	forte	certaine	2 x δ_{CH2} CH_3 $>C=CH_2$ =C-H
scissoring	1500 à 1400	moyenne	certaine	CH_3
wagging	1380 à 1150	faible	?	squelette CH_3
twisting	1380 à 1100	faible	?	squelette CH_3
rocking	1050 à	moyenne	?	squelette CH_3 =C-H

CHAPITRE II : COMPOSES ALICYCLIQUES

Les anneaux alicycliques sont communément subdivisés en petits cyclanes (n = 3,4), communs cyclanes (n = 5, 6, 7), moyens cyclanes (n = 8,9,10,11,12) et grands cyclanes (n>12).
Du point de vue de l'explication des phénomènes chimiques et physico-chimiques, le problème le plus important qui se pose est celui des conformations. Nous nous intéresserons, dans ce travail, plus particulièrement à celles des cycles de taille moyenne.

1) Problème des conformations

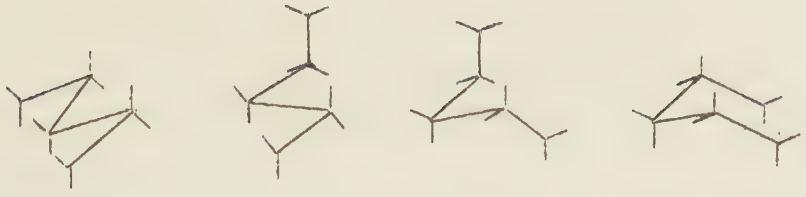
On sait que la libre rotation autour d'une liaison simple (sp^3) est entravée. C'est la question bien connue de la barrière de potentiel de l'éthane et de ses dérivés[6].
Ainsi, les dérivés de l'éthane, disubstitués, peuvent, en principe, prendre plusieurs conformations[*], toutes présentes à la fois, et en équilibre thermodynamique. Mais seules, les formes trans et gauches, sont susceptibles d'exister en quantités décelables par les moyens actuellement mis en oeuvre.

syn-périplan (s.p.) — anti-[illegible] (a.c.) — anti-périplan (a.p.) — syn-clinal (s.c.)

On peut étendre ces résultats aux groupements méthylènes, et dire que les positions relatives stables que peuvent prendre des méthylènes contigus seront également les positions a.p. (trans) ou s.c. (gauche). Ceci a permis à Prelog[41] de décrire plusieurs types d'arrangements de groupes méthylènes contigus, susceptibles d'exister dans les cycles, et répondant aux critères mentionnés. (fig. 3)

---

[*] La dénomination des isomères de rotation est celle de Prelog et Klyne.



I II III IV

fig. 3

Tout écart à ces dispositions de la chaîne carbonée introduit une diminution de la stabilité de la molécule. Les n-paraffines cristallines sont sous une conformation du type I, tandis que les paraffines liquides contiennent une certaine quantité de sites du type II en plus du type I. On sait d'ailleurs depuis peu [74] que les hauts polymères spiralés existent aussi sous les formes II et III.

On retrouve dans le cyclohexane, par six fois, la forme IV, lorsqu'il est sous la conformation chaise. Cette forme est caractérisée par une grande rigidité, alors que la forme bâteau est "flexible". Disons en passant que pour passer de la forme chaise à la forme bâteau, le cyclohexane doit franchir une barrière de potentiel de 9,7 kcal/mole, alors que la différence d'énergie entre les deux formes est de 5,5 Kcal/mole environ [55][56][110].

On constate, en construisant les modèles, que les cycles pour $n > 6$ ne présentent plus une aussi grande rigidité que le cyclohexane, et qu'il est possible de construire un grand nombre de conformères, et de passer de l'un à l'autre en ne faisant varier que les angles dièdres (pseudo-rotation); les différences d'énergie entre ces conformères n'excèdent souvent pas la kcal/mole.

Mais, dès que l'on tient compte, en plus des tensions de Pitzer (déviation des configurations relatives a.p. (trans) ou s.c. (gauches) des méthylènes contigus), des interactions entre atomes non liés et des tensions de Bayer, on se rend compte que seules quelques conformations présentent une énergie potentielle minimum par rapport aux positions voisines. Malgré cela, cependant, ce petit nombre de conformations privilégiées augmente très vite avec la taille du cycle. Il est évident que ces différentes conformations existent en équilibre, et que toutes sont présentes simultanément, mais en proportion variable selon les lois de la thermodynamique.

Ainsi, quand on dit qu'un composé existe sous une seule conformation, il ne s'agit pas d'une homogénéité rigoureuse, d'autres formes étant présentes, mais en proportions non décelables avec les moyens utilisés, par exemple par I.R.

Le cycloheptane et ses dérivés simples illustrent bien ce que nous avons énoncé ci-dessus, étant donné les faibles énergies qui séparent leurs conformères. Le problème essentiel de la chimie conformationnelle est donc d'élucider le point suivant:

Dans quelle mesure y-a-t-il homogénéité conformationnelle, et quelle ou quelles sont les conformations de chacun des cycles ?

La méthode de résolution la plus rigoureuse serait évidemment de calculer la somme de toutes les énergies mises en jeu (tension de Pitzer, tension de Bayer, interactions entre atomes non liés...) en fonction des différents paramètres géométriques d'une conformation donnée, et de rendre nulles les dérivées partielles premières de cette fonction par rapport à tous les paramètres. Malheureusement, les fonctions potentielles à utiliser sont encore mal connues, notamment en ce qui concerne les interactions entre atomes non liés. La solution du problème doit dès lors se faire par approximations successives, et nécessite l'utilisation de machines calculatrices, vu le nombre effarant de calculs à réaliser. Hendrickson[52], dans une excellente revue de la question, cite 10^6 conformations calculées dans le seul cas du cyclopentane.

Parmi les méthodes d'investigation facilement utilisables, il nous faut choisir celles qui permettent l'étude de la substance dans son état fondamental; ce sont: la spectroscopie Raman et I.R., la résonance magnétique nucléaire, la diffraction des rayons X, la diffraction électronique et, dans des cas particuliers, les mesures de constante diélectrique. Nous avons choisi les deux premières méthodes.

2) Pureté conformationnelle

Etant donné que nous nous proposons d'étudier par spectroscopie des effets de structure au niveau de certaines bandes d'absorption ou de diffusion, il faut s'assurer que leurs spectres sont représentatifs d'une seule conformation.

Il est actuellement admis que, dans le cas où une substance peut exister sous plusieurs conformations à l'état liquide à la température ordinaire, le refroidissement, et à fortiori, la cristallisation de l'échantillon, s'accompagnent de l'interconversion des formes de haute énergie en la forme de plus basse énergie, et ce, selon la loi de Boltzmann. Etant donné que le spectre moléculaire est une image fidèle de la structure d'une molécule, il suffit, en principe, de relever le spectre de la substance étudiée à la température ordinaire et à l'état solide (à froid), et d'observer si le changement d'état s'accompagne, ou non, d'une modification du spectre.

Dans le cas de la coexistence de plusieurs conformères, on doit constater la disparition de certaines bandes, ou, tout au moins, des variations antagonistes d'intensité relative de plusieurs bandes; une modification du spectre, sans changement d'état quand la température diminue, est plus sûre et est certainement une meilleure preuve de l'hétérogénéité conformationnelle. Signalons cependant qu'il faut être très prudent dans l'analyse des modifications se manifestant lors du refroidissement et de la cristallisation. Il serait long de traiter en ses détails cette technique particulière, mais disons qu'il est normal de constater l'exaltation de certaines bandes I.R., que la disparition d'autres bandes peut simplement être due à une polarisation, et que certains dédoublements sont parfois l'indice d'actions intermoléculaires, et non de l'apparition d'un autre conformère.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble que l'on peut considérer, qu'à température ordinaire, les cycles de taille moyenne existent sous une conformation largement prépondérante. C'est ainsi que Bellis et Slowinski[19], dans une étude I.R. et Raman du cyclooctane sont amenés à admettre sa pureté conformationnelle. Les résultats de Billeter et Günthard[21][25], dont ces auteurs donnent une interprétation assez ambiguë, nous conduisent à admettre une conformation prépondérante à l'état liquide pour chacun des cycles étudiés. Des constatations analogues ont été faites en ce qui concerne les cyclanones, quoique les résultats soient beaucoup plus nuancés. Bürer et Günthard[32][33] notent des changements notables dans le spectre I.R. de ces composés lorsqu'on passe à l'état solide; ces variations sont

attribuables toutefois à des modifications du réseau cristallin.

3) Conformations actuellement connues

a) Les cyclanes :

- cyclohexane: La conformation du cyclohexane était soupçonnée depuis 1900 environ[90]. Ce n'est cependant que dans les années 1940 qu'elle a été déterminée avec exactitude d'après des résultats spectroscopiques[5][72][87][88] de diffraction électronique [51] et des considérations thermodynamiques[18]. Le cyclohexane possède la symétrie D_{3d}; il est représenté sur la figure 4.

- cycloheptane: Tout comme son homologue inférieur, le cycloheptane peut exister sous les formes chaise et bâteau (souvent précédé du préfixe pseudo). Allinger[11] se basant sur le calcul des barrières de rotation, conclut à la prédominance de la forme bâteau (fig. 5a), tandis que Pauncz et Ginsburg[76], ne tenant compte que des interactions H...H sont amenés à lui attribuer la forme chaise (fig 5b) comme conformère le plus stable.

Récemment, Hendrickson[52], en tenant compte de toutes les énergies mises en oeuvre (écarts des angles CCC de la valeur normale, énergie des barrières de rotation, énergie entre atomes non liés H...H, C....C, C...H), et en faisant varier successivement, puis simultanément, chacun de ces paramètres, arrive à la conclusion que l'énergie potentielle totale est minimum pour deux formes: à savoir la chaise gauche (fig. 5c) et le bâteau gauche (fig. 5d). De ces deux formes, c'est la chaise gauche qui est la plus favorisée: différence d'énergie de 2,49 kcal/mole (contre 5,3 entre les cyclohexanes chaise et bâteau).

A noter que, dans la forme chaise gauche, il y a des interactions $H_1...H_3$ (I,86 Å), et dans la forme bâteau gauche $H_1...H_3$ = 1,45 Å .

- cyclooctane: La structure du cyclooctane n'a pas encore été déterminée avec certitude, mais de fortes présomptions sont en faveur d'une forme de symétrie C_{2v}.

Deux formes étaient proposées par Bellis et Slowinski[19] sur la base d'une étude par spectroscopie Raman et I.R.: D_{2d} et D_4, mais ces auteurs hésitent dans le choix de la conformation privilégiée.

Allinger[11], par calcul des barrières de rotation détermine lui aussi deux formes possibles, la plus stable devant être de symétrie C_{2v} quelque peu tordue (fig. 6a), de manière à avoir des angles dièdres de 130,60 et 90°. Cette forme expliquerait d'ailleurs fort bien les résultats de la chimie conformationnelle de ce cycle d'après l'auteur[12] Il est à noter par ailleurs que la azacyclooctane, dont la structure a été élucidée par rayons X, possède la symétrie C_{2v}[12].

Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch (fig. 7a) lui attribue également cette symétrie[37][53], ceci en accord avec les travaux de Billeter et Günthard qui proposent les symétries C_{2v} et C_{2h}.

- cyclononane, cyclodécane, cyclododécane: Nous traiterons ces trois substances simultanément parce qu'elles ont été l'objet d'études d'un même groupe de chercheurs de l'école de Zürich[41][82].

Nous ne rapporterons ici que les résultats de la diffraction des rayons X. L'étude de ces composés a été réalisée sur le chlorhydrate de 1,6-diaminocyclodécane cis et trans[54][53][45], le bromhydrate de cyclononylamine[34] et le cyclododécane solide[42].

Les résultats de l'analyse structurale du dérivé cyclodécanique sont représentés sur la fig. 8. On remarquera qu'il existe trois atomes d'hydrogène en-dessous et trois au-dessus, soumis à de fortes interactions. Il est curieux de remarquer qu'il n'existe pratiquement pas de tension de Pitzer, mais, par contre, il existe de fortes déviations à la valeur de l'angle tétrahédrique, avec une valeur moyenne se situant vers 117°. Le fait que la même conformation du cycle ait été trouvée pour le composé trans et pour le composé cis, est une forte présomption que le squelette en C_{10} est insensible à la position des substituants; ceci était à prouver, car on pouvait

imaginer que, à l'état solide, le squelette carboné changeait de conformation pour réaliser un minimum de l'énergie potentielle totale du réseau cristallin; de plus Prélog [*] nous a fait part de ce que d'autres dérivés monosubstitués du cyclodécane étaient à l'étude et qu'il semblait qu'ils existeraient tous sous la même conformation que celle déterminée par rayons X pour les dérivés susmentionnés. Remarquons encore que cette conformation confère un centre de symétrie au cycle en C_{10}, même pour le dérivé 1,6-cis, où l'entourage du cycle n'est pas centro-symétrique. Par contre, Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch[37][38][109] admettent pour le cyclodécane une autre forme, représentée sur la fig. 7c, sur la base de l'étude en infra-rouge de la région $\delta_{(CH_2)}$ et des mesures d'association cétone correspondante - phénol.

La structure du cyclononane serait celle représentée sur la fig. 9, de symétrie C_1, si on admet qu'elle est la même que celle du squelette du bromhydrate de cyclononylamine, étudié aux rayons X par Dünitz et Bryan[31]. Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch lui avaient attribué antérieurement la conformation de la fig. 7b, sur la base des vibrations $\delta_{(CH2)}$ et des mesures d'association cyclanone-phénol.

L'analyse par rayons X du cyclododécane[42] (seul cyclane à avoir été étudié par cette méthode dans sa forme non substituée), révèle une conformation de symétrie C_2, mais qui, vu l'imprécision dans les coordonnées, ne s'éloigne pas fort de D_2 ni même de D_4 (fig. 10), telle qu'il y ait absence de tension Pitzer, quasi pas d'interaction entre atomes d'hydrogène non liés, mais présentant des déviations angulaires encore importantes des angles du squelette carboné (110 et 116°). Dans une communication antérieure[43][44], Dünitz et Shearer avaient indiqué une conformation de C_{12} de symétrie D_{2d}, correspondant à un changement de signe dans leurs calculs.

---

[*] Communication particulière du Professeur Prélog au Congrès de Bruxelles.

b) Les cyclanones

Les résultats acquis dans le domaine de ces composés sont beaucoup plus nuancés.

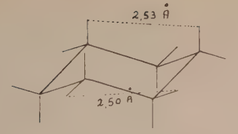
Bürer et Günthard [22][23][33][32] notent des changements notables dans le spectre I.R. lorsqu'on passe à l'état cristallin, mais ils attribuent ces variations à des modifications du réseau cristallin plutôt qu'à la disparition d'une forme. Les résultats semblent être sans équivoque pour la cyclohexanone. Van Landuyt [111] conclut au départ des spectres I.R. à l'existence d'une conformation largement prépondérante pour toutes les cyclanones de C_6 à C_{14}.

Allinger[10][11], au départ des mesures de moments dipolaires, est conduit à admettre, pour la cyclooctanone, deux formes prépondérantes coexistantes (fig. 6c, d).

Chiurdoglu et Doehaerd et Goldenberg[36] sont, eux, amenés à admettre pour ce composé, à chaud, l'existence simultanée de deux conformations, mais une seule, nettement prépondérante, pour la température ordinaire, et ce par l'étude de la bande attribuée à la vibration de valence du carbonyle cétonique.

Par contre, pour toutes les autres cyclanones de C_6 à C_{14}, ils admettent à température ordinaire, l'existence d'une seule conformation largement prépondérante. Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch [37][38] proposent aussi des structures pour les cyclo-octanone , cyclo-décanone , cyclododécanone, en se basant sur l'étude des $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$ et de l'association cétone-phénol; elles dérivent directement des structures proposées pour les cyclanes correspondants. (fig. 7).

fig. 4



$\widehat{CCC}$ 111°5 (61)

$\widehat{HCH}$ 110° (13)

fig. 5

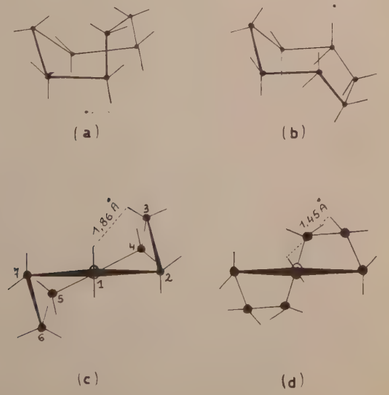


fig. 6

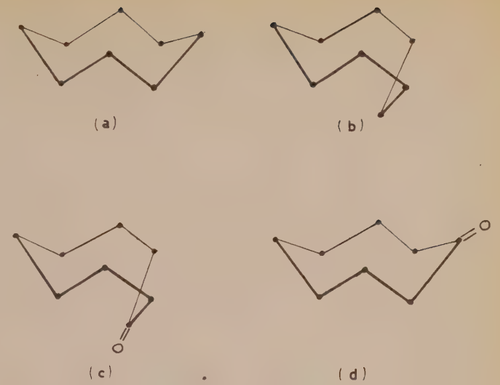


fig. 7

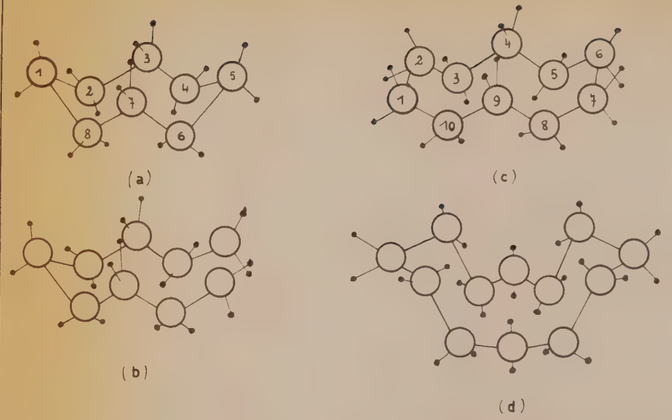


fig. 8

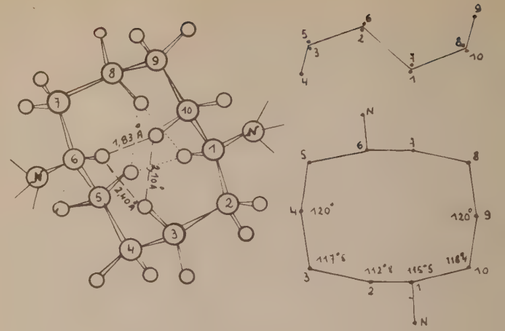


fig. 9

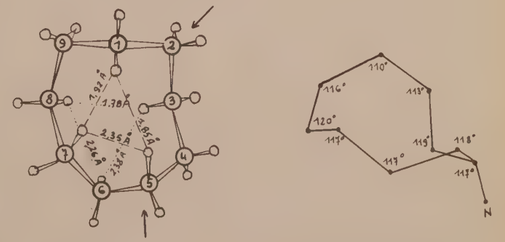
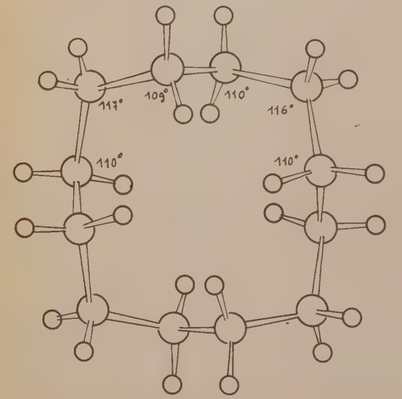


fig. 10



CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

1) Spectres Infra-rouges

Les spectres infra-rouges ont été relevés sur un spectrophotomètre Hilger H 800, équipé d'une optique en fluorure de calcium; les fréquences ont été mesurées dans l'air. Cet appareil fonctionne en simple passage et double faisceau.

Nous nous sommes efforcé de relever chaque spectre avec le meilleur pouvoir de résolution, en agissant à la fois sur la largeur de fente, la vitesse de balayage du spectre, le taux d'amplification du signal (gain), et l'amortissement (damping). Dans les conditions de fonctionnement utilisées, la largeur de fente spectrale est de:

1,7 cm^{-1}	à 1400 cm^{-1}
1,8 cm^{-1}	à 1450 cm^{-1}
4,4 cm^{-1}	à 2800 cm^{-1}
5,0 cm^{-1}	à 3000 cm^{-1}

l'appareil est calibré, pour les mesures de fréquences[48], avec le polystyrène et avec un mélange de cyclohexanone, camphre et indène. La précision des mesures est de 0,5 cm^{-1}, tandis que la reproductibilité atteint 0,1 cm^{-1}.

Tous les spectres ont été relevés dans les mêmes conditions opératoires. Les spectres de toutes les substances ont été pris pour des solutions dans le tétrachlorure de carbone; dans certains cas, des spectres de films de liquides purs ont été enregistrés, de même que des spectres à froid (- 180°).

Conditions expérimentales

- région de stretching: vitesse 90
  gain 6
  damping 6
  fente 0,05 mm à 3000 cm^{-1}
  auto slit control 20

- région de scissoring: vitesse 180
  gain 6
  damping 6
  fente 0,20 à 1450 cm^{-1}
  auto slit control 20

La dispersion linéaire en cm^{-1}, est de 1,04 cm^{-1} par mm à la vitesse 90, et de 0,52 cm^{-1} à la vitesse 180. L'épaisseur de cellule est 0,5 mm. Lorsque les spectres ont été pris en film, nous avons utilisé une épaisseur d'environ six microns. Le dispositif expérimental utilisé dans les mesures à froid a été conçu au laboratoire; nous en donnons une description schématique à la fig. 11.

2 - Spectres Raman

Les spectres Raman on été relevés chaque fois que la quantité de substance le permettait. Nous ne sommes pas arrivés à prendre un spectre de la cyclodécanone, bien que disposant d'une quantité suffisante: ce produit se décompose à la lumière violette et le spectre est entièrement voilé; ce fait est connu.

Le spectrographe utilisé est le Huet B II de marque française, d'ouverture F/4,7; il possède deux prismes de flint, ce qui lui permet de réaliser les dispersions suivantes:

13 Å /mm à 4100 Å
18 Å /mm à 4358 Å
25 Å /mm à 4700 Å
66 Å /mm à 6500 Å .

Les plaques photographiques utilisées sont de la marque Ilford Zenith; la raie excitatrice est la raie 4358 Å du mercure fournie par une source HILGER; celle-ci est constituée de quatre lampes à pression moyenne entourant le tube Raman et placées verticalement par rapport à l'axe du collimateur du spectrographe. La lumière diffusée est renvoyée dans celui-ci par un prisme à réflexion totale, comme il est indiqué dans la fig. 12. Les substances sont soigneusement distillées, éventuellement sous vide, avant d'en relever le spectre, afin d'éviter toute trace de poussière dont la présence donnerait lieu à un fond continu intense. L'appareil destiné à une telle distillation a été conçu au laboratoire; une description schématique en est donnée à la fig. 13; les rodages sont montés de telle façon que la graisse n'entre jamais en contact avec le liquide et ne puisse pas non plus être entraînée par des condensations de vapeur.

L'élimination de la raie k du mercure (4047 Å) est réalisée par l'interposition entre le tube contenant l'échantillon et la source, d'une solution saturée de nitrite de sodium. Les fréquences Raman sont mesurées par comparaison au spectroprojecteur avec un spectre étalon du fer. La précision de cette méthode est de 1 cm^{-1}, lorsqu'on travaille avec soin; c'est la manière la plus commode pour repérer le centre des raies larges et détecter la présence des raies les plus faibles.

3) Substances utilisées

a - Les cyclanes en C_9 et de C_{11} à C_{17} inclus, proviennent de la collection de produits purs du Professeur Coops à Amsterdam. Le cyclohexane est un produit B.D.H., tandis que le cyclooctane provient de la firme Ligth's. Le cycloheptane et le cyclodécane ont été synthétisés et purifiés par nos soins. Ces produits sont purs, comme l'indique le tableau de constantes.

b - Les cyclanones sont issus de la collection du Professeur Chiurdoglu, de l'Université Libre de Bruxelles, sauf en ce qui concerne la cyclodécanone que nous avons synthétisée.

c - Synthèse du cycloheptane: 39,2 g de cycloheptanone, 40 g d'hydroxyde de potassium, 300 cl de diéthylène glycol, et 30 cl d'hydrate d'hydrazine 85% sont chauffés à reflux durant une heure. On distille ensuite jusqu'à 180°, puis le mélange est porté à reflux encore durant 3 heures. On extrait à l'éther le mélange réactionnel et le distillat. La solution éthérée est séchée sur carbonate de calcium puis distillée sur sodium.

b_{760} = 118° (50)

n_{20} = 1,4438 (50)

rendement 75%

d - Synthèse de la cyclodécanolone-1,2: elle est réalisée selon la méthode acyloïne (102)(83). 400 g. de sébaçate diméthylique sont dissous dans 3 litres de xylène. Cette solution est ajoutée, en 6 heures, à 4 litres de xylène contenant 174 g. de sodium, et portée à 130°.

Le mélange est agité énergiquement durant tout le temps de la réaction au moyen d'un vibro-misher. On laisse revenir à la température ordinaire. On procède ensuite à l'hydrolyse en ajoutant 70 cl de méthanol puis 170 cl d'acide sulfurique à 20%, tout en maintenant la température à - 5° (essentiel pour un rendement convenable). La durée de l'hydrolyse est de trois heures. On recueille après avoir chassé le solvant et après distillation (4 tours) 41 g. de cyclodécanolone-1,2 et 80 g. de cyclodécanedione.

e - Synthèse de la cyclodécanone: la cyclodécanolone est réduite par le couple Zn-HCl, selon la méthode classique, avec un rendement de 50%; $n_D^{22} = 1,4800$ (9)

f - Préparation du cyclodécane: 1,65 g de cyclodécanone, 1,07 g d'hydroxyde de potassium, 8 cl de triéthylène glycol et 0,8 cl d'hydrate d'hydrazine 85% sont chauffés à reflux durant une heure, puis distillés jusqu'à 190°. Le mélange est à nouveau porté à reflux durant 3 heures. On extrait à l'éther, le mélange réactionnel et le distillat; on sèche sur sulfate de sodium et on distille sur sodium, à la trompe à eau. On recueille 0,5 g. de cyclodécane.

$$b_{25} = 85°$$
$$n_D^{22} = 1,4712 \qquad (3)$$

Le montage utilisé pour la synthèse acyloïne est représenté à la fig. 14

4) Présentation des résultats expérimentaux

Nous donnons ci-après l'ensemble des mesures effectuées sur les cyclanes et cyclanones, par mode de vibration et par classe de composés. La reproduction des principaux spectres est donnée à la fin du travail (annexe I).

Quelques spectres que nous avons pu prendre dernièrement sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 125 à très haute résolution sont donnés dans l'annexe II

Dans l'addendum, on trouvera quelques données sur les cyclynes, que nous avons préféré reporter en dehors de la discussion générale, afin de ne pas alourdir celle-ci.

Le tableau I donne la liste des spectres que nous avons pris, en vue de ce travail, avec les produits disponibles ou synthétisés (voir ci-dessus), soit en I.R. avec prisme de CaF_2, soit en Raman.

L'absence de certains spectres provient, soit de la susceptibilité du produit à la lumière de l'arc au mercure utilisé en Raman. Nous n'avons pas reproduit non plus tous les spectres à froid, car, sauf le cas de la cyclohexanone, ils ne s'y révèle aucune modification particulière.

Lorsque nous ferons dans la discussion, appel à des données de la littérature pour certains spectres manquant ici, nous le signalerons au moment opportun.

Le tableau 2 donne, en Raman et en I.R., les fréquences de la région des stretching $\nu_{(CH)}$; entre parenthèse, les bandes de l'I.R. qui apparaissent comme épaulements, pour lesquels on a indiqué, à 0,1cm^{-1} près, la fréquence du point anguleux. Il est clair, cependant, que le vrai maximum correspondant à un épaulement peut se trouver à plusieurs cm^{-1} de cette valeur. Pour les raies Raman, on a utilisé les notations habituelles pour les intensités: F = forte, f = faible, m = moyenne, t = très, d = diffuse.

Le tableau 3 indique, en Raman et en I.R., les fréquences de région du scissoring $\delta_{(CH2)}$; les notations sont les mêmes que dans le tableau 2. Les mesures renseignées en (a), pour les cyclononane, cyclo-undécane, cyclo-tridécane, proviennent de spectres pris antérieurement au laboratoire, avec prisme en CaF_2, mais vraisemblablement pas dans les conditions optima. Les valeurs des fréquences Raman données en (b) pour le cyclodécane proviennent du travail de Günthard[24] et Billeter.

Le tableau 4 donne, en Raman et en I.R., la région des modes de stretching $\nu_{(CH)}$ des cyclanones, de C_6 à C_{11}. Ces valeurs sont en accord à 2 ou 3 cm^{-1} près avec celles de Bürer et Günthard[34],

sauf parfois pour les épaulements où l'estimation du maximum est toujours sujette à caution.

Le tableau 5 rassemble, en I.R. et en Raman, les fréquences du mode $\delta_{(CH2)}$ des cyclanones, de C_6 à C_{11}. A nouveau, ces valeurs sont en accord avec les données de Bürer et Günthard [22][23][32]; nos spectres mettent, cependant, en évidence un plus grand nombre de bandes.

CONSTANTES PHYSIQUES

Les constantes des substances que nous avons synthétisées sont données dans la partie expérimentale . Leur pureté a, en outre, été vérifiée par chromatographie en phase vapeur.

1) LES CYCLANES

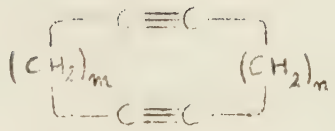
Substances	Point de fusion *
cyclononane	10°7
cycloundécane	- 21°8
cyclododécane	60°7
cyclotridécane	24°9
cyclotétradécane	55°6
cyclopentadécane	64°3
cyclohexadécane	62°1
cycloheptadécane	65°2

2) LES CYCLANONES

Substances	Point de fusion	Eb
cyclohexanone	Sm 166°5	Eb 760 155°
cycloheptanone	Sm 160	Eb 760 178°
cyclooctanone	F: 41-42° **	
cyclononanone	Sm 181°-182° **	
cyclodécanone	Sm 201°-202° **	
cycloundécanone	Sm 200° **	

Sm = semicarbazone

3) LES CYCLYNES



Substances		Point de fusion ***	Point d'ébullition ***
m	n		
4	5	7-8	70-80/10^{-3}
4	6	30	100-110/10^{-3}
5	5	97-98	100-110/10^{-3}
6	6	- 3,5	110-120/10^{-3}
7	7	97	160-180/10^{-3}
8	8	38-39	145-147/10^{-2}
9	9	106°5	198-202/10^{-3}

* Constantes tirées des thèses de doctorat de H. Van Kamp (Université Libre d'Amsterdam (1957) et de B. Tursch (Université Libre de Bruxelles (1959)

** Constantes tirées de la thèse de doctorat de Ch. Goldenberg (Université Libre de Bruxelles 1960)

*** Communiquées par M. J. Dale (European Research Associates)

TABLEAU I : Spectres enregistrés et mesurés pour le présent travail

Substances	I.R.			Raman
	film	solution	froid	
cyclohexane	x	x		x
cycloheptane	x	x		x
cyclooctane	x	x	x	x
cyclononane				
cyclodécane	x	x		
cycloundécane				
cyclododécane		x		x (sol.CCl_4)
cyclotridécane				
cyclotétradécane		x		x (id)
cyclopentadécane		x		x (id)
cyclohexadécane		x		x (id)
cycloheptadécane		x		
cyclohexanone	x	x	x	x
cycloheptanone	x	x	x	x
cyclooctanone	x	x	x	
cyclononanone	x	x	x	
cyclodécanone	x	x	x	
cycloundécanone	x	x	x	

Les spectres I.R. en solution sont pris dans le tétrachlorure de la marque B.D.H. pour analyse.

TABLEAU 2 : Cyclanes, $\nu_{(C-H)}$ en Raman et I.R.

Substances	c mole/l.	spectres	Mesures
C_6	0,045	I.R.	2854,2-2916,6-2929,5
		R	2853 F - 2923 m - 2938 m
C_7	0,046	I.R.	2855,6-(292I,6)-2927,4
		R	2850 F - 2922 Fd
C_8	0,044	I.R.	285I,8-(2866,5)-292I,8-(2938,2) (2956,I)
		R	2850 tF - 2922 Ftd
C_9		I.R.	aucune mesure
		R	
C_{10}	0,011	I.R.	2843-2864-290I-2924-2968-2983
		R	aucune mesure
C_{11}		I.R.	aucune mesure
		R	
C_{12}	0,020	I.R.	2848,8-2860,2-2904,3-2928,0-(2952,9)
		R	2852 F - 2868 F - 2909 f - 2925 F
C_{13}		I.R.	aucune mesure
		R	
C_{14}	0,019	I.R.	(2851,6)-2855,9-(2907,7)-2927,8 (2941,9)
		R	2856,5 tF - 2903 F - 2925 Fd
C_{15}	0,020	I.R.	2855,3 - (2903,5) - 2927,0
		R	2856,5 F - 2903 m - 2925 Fd
C_{16}	0,017	I.R.	2855,3 - (2904,0) - 2928,0
		R.	2856,5 F - 2903 m - 2925 Fd
C_{17}	0,010	I.R.	2854,0-(2905,1)-2927,2
		R	aucune mesure

TABLEAU 3 : Cyclanes, $\delta_{(CH_2)}$, en Raman et I.R.

Substances	c mole/l	spectres	Mesures
C_6	0,22	I.R. R	(1444)-1453,0-(1461,9)-(1469,2) 1444 F
C_7	0,23	I.R. R	1450,9-1462,7-(1468,1) 1444 F
C_8	0,17	I.R. R	1449,9-1469,2-1478,6 1447 F - 1470 f
C_9	0,10	I.R. R	1448-1475-1485 (a) aucune mesure
C_{10}	0,10	I.R. R	1443,5-1453,5-(1465,0)-1481,5-1485,5 1444 F - 1457 m - 1477 F (b)
C_{11}	0,10	I.R. R	1446-1476 (a) aucune mesure
C_{12}	0,10	I.R. R	1445,7-1458,2-1470,0 1447F - 1468 F
C_{13}	0,10	I.R. R	1447-1464 (a) aucune mesure
C_{14}	0,09	I.R. R	1442,7-(1445,6)-1461,7 1444 F - 1460 F
C_{15}	0,10	I.R. R	1448,6 - 1460,5 1444 F - 1460 F
C_{16}	0,09	I.R. R	1443,5-1460,5-(1465,7) 1444 F - 1460 F
C_{17}	0,05	I.R. R	1448,7-1460,0-(1466,5) aucune mesure

TABLEAU 4 : Cyclanones, $\nu_{(CH)}$ en Raman et I.R.

Substances	c mole/l.	spectres	Mesures
C_6	0,040	I.R.	(2862,9)-2867,9-2897,6-2943,9-(2946,6)-2961,2
		R	2825 f - 2900 m - 2945 F - 2958 F
C_7	0,037	I.R.	2859,0-(2862,1)-(2911,4) 2934,1-(2957,6)
		R	2856 F - 2895 m - 2932 Fd
C_8	0,045	I.R.	2861,1-2879,9-(2917,4) 2935,2-(2947,7)
		R	aucune mesure
C_9	0,042	I.R.	2859,2-2866,0-2881,3-(2915,3) 2933,0-(2940,9)-2961,2
		R	aucune mesure
C_{10}	0,038	I.R.	2853,5-(2869,4)-2878,0-(2912,0) 2931,5-(2941,2)-(2957,2)-(2963,2)
		R	aucune mesure
C_{11}	0,040	I.R.	2854,8-2869,5-2874,8 (2913,5)-2937,9-(2962,0)
		R	aucune mesure

TABLEAU 5 : Cyclanones, $\delta_{(CH_2)}$ en Raman et I.R.

Substances	c mole/l	spectres	Mesures
C_6	0,20	I.R.	1425,1-1432,7-1452,3-1465,1
		R	1425 m - 1431 tf - 1454 Fd
C_7	0,19	I.R.	1411,8-(1437,3)-1446,2-1455,6 (1459,2)
		R	1413 m - 1446 F
C_8	0,22	I.R.	1411,9-(1438)-1445,8-(1449,5) 1464,4
		R	aucune mesure
C_9	0,21	I.R.	1418,2-1430,9-(1436,9)-1445,8 (1450,0)-(1466,7)-1470,3-(1474,5)
		R	aucune mesure
C_{10}	0,19	I.R.	1416,6-1418,7-1427,0-(1434,3) (1440,1)-1444,8-1455,7 1459,9-(1472,2)-1475,0
		R	aucune mesure
C_{11}	0,21	I.R.	1412,5-(1422,9)-(1426,5)-1433,3 1445,8-(1450,0)-1463,6 1470,9-(1474,5)
		R.	aucune mesure

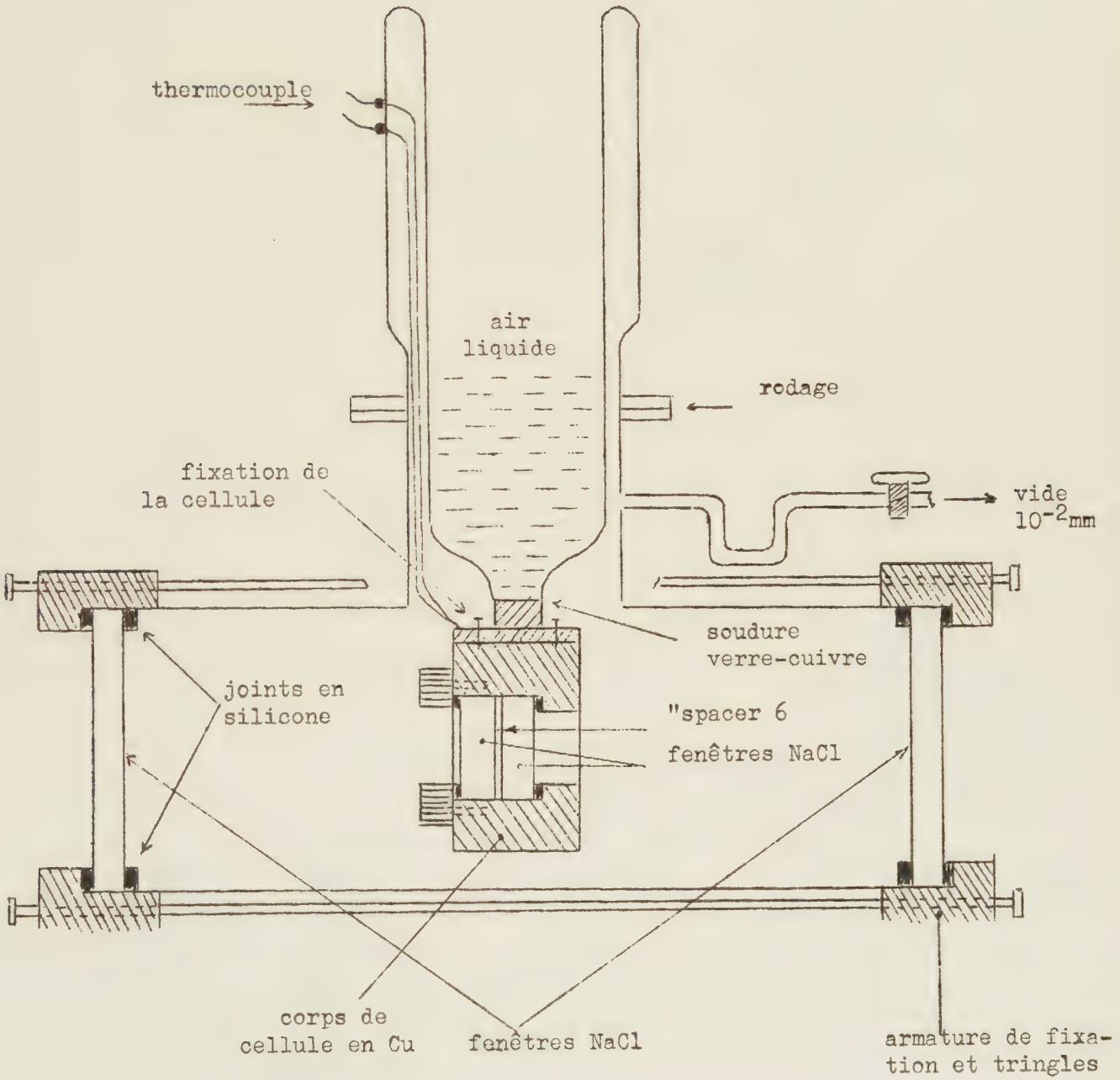

thermocouple
air
liquide
rodage
fixation de
la cellule
vide
10^{-2}mm
soudure
verre-cuivre
joints en
silicone
"spacer 6
fenêtres NaCl
corps de
cellule en Cu
fenêtres NaCl
armature de fixa-
tion et tringles

fig. 11

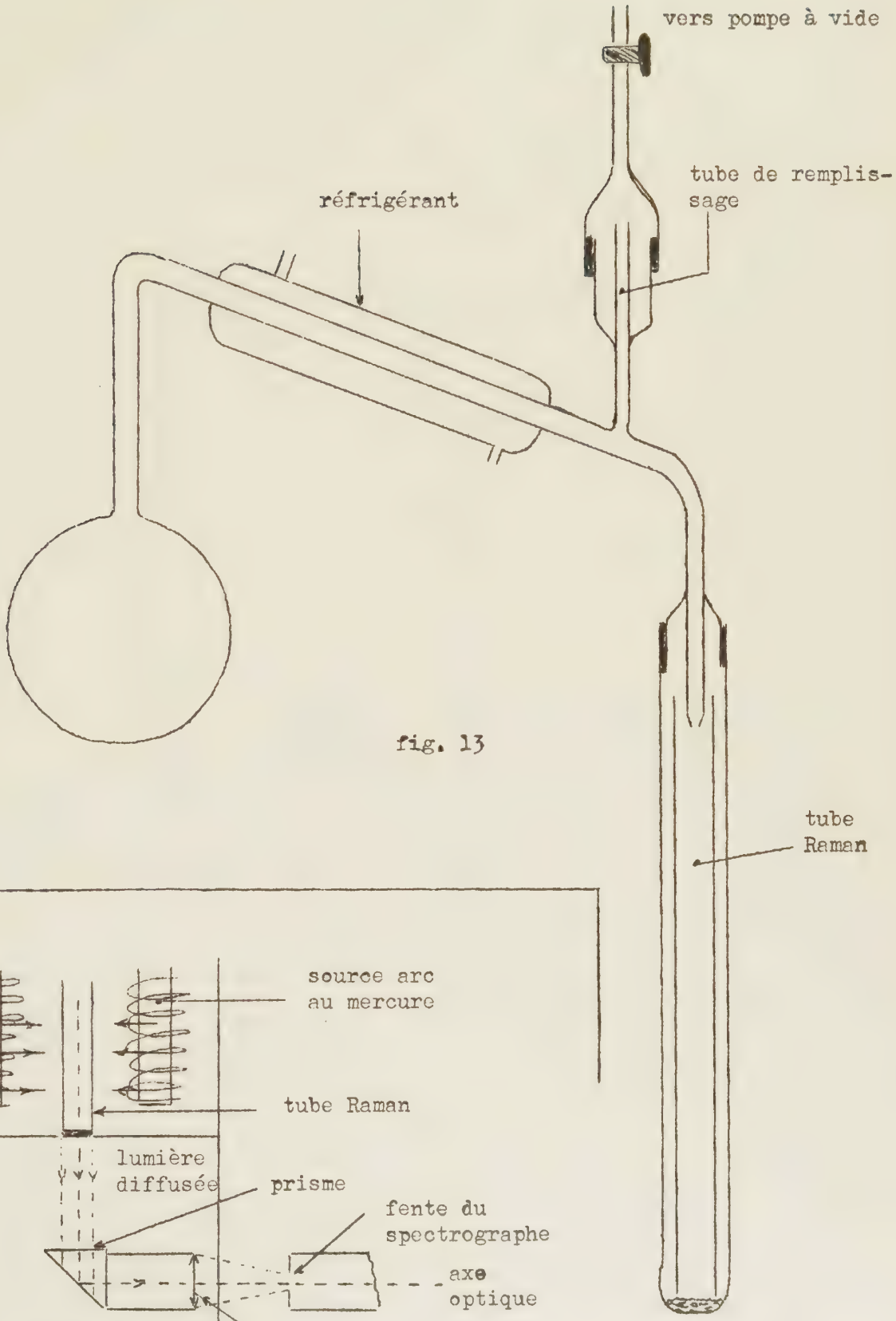

vers pompe à vide
tube de remplis-
sage
réfrigérant
tube
Raman

fig. 13

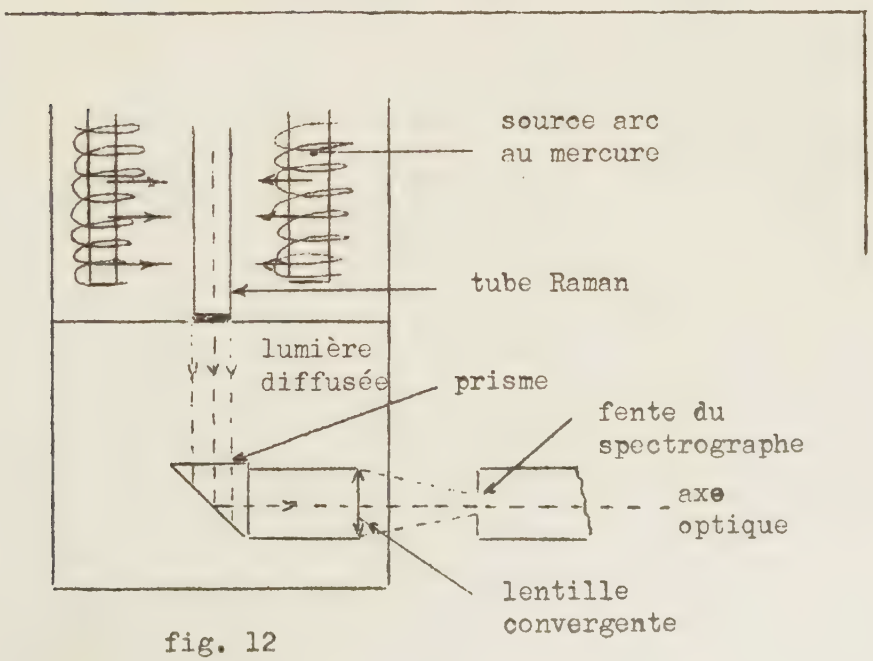

source arc
au mercure
tube Raman
lumière
diffusée
prisme
fente du
spectrographe
axe
optique
lentille
convergente

fig. 12

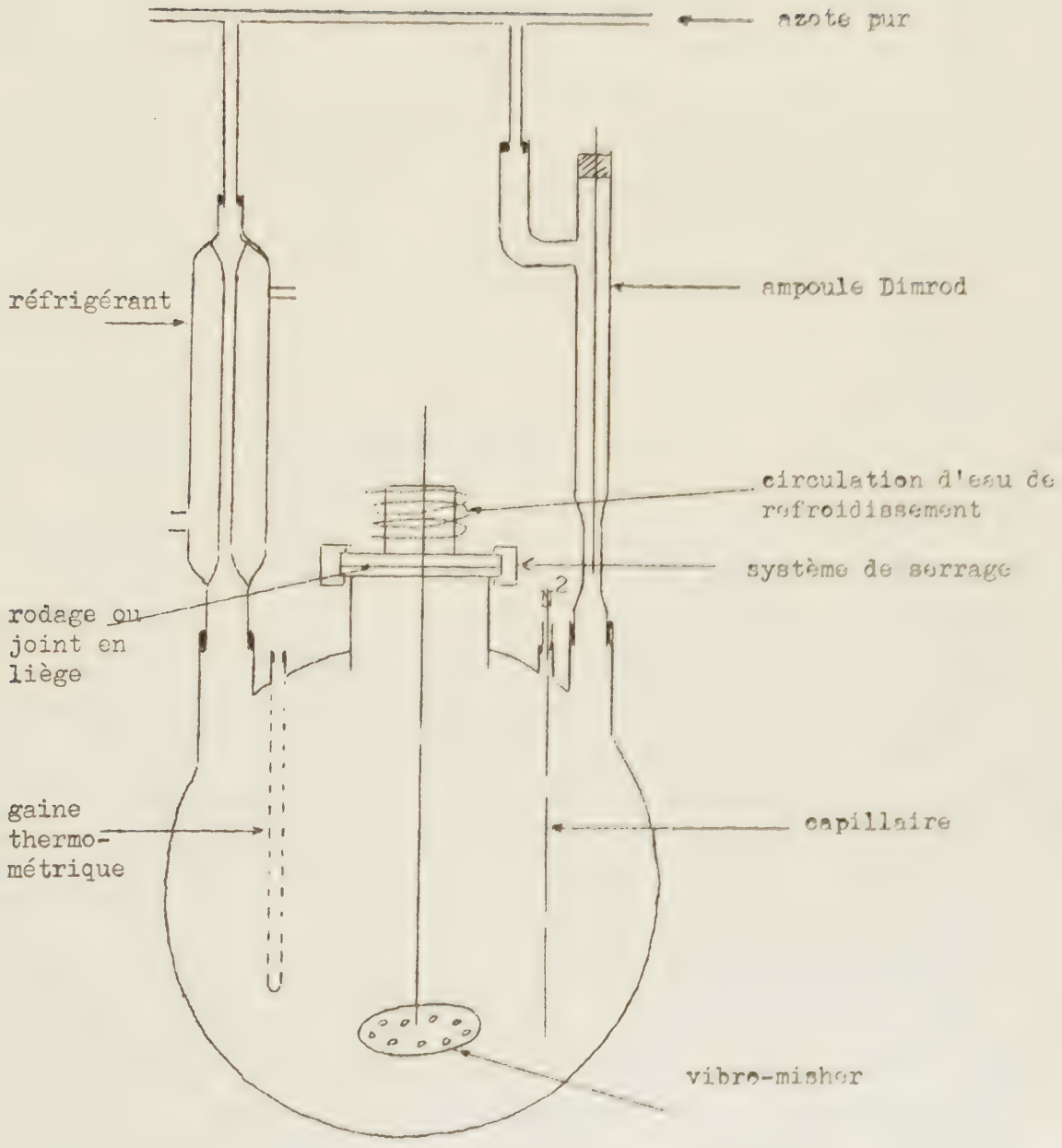

azote pur
réfrigérant
ampoule Dimrod
circulation d'eau de refroidissement
système de serrage
rodage ou joint en liège
gaine thermo-métrique
capillaire
vibro-mixer

fig. 14

CHAPITRE IV : DISCUSSION DES RESULTATS

Le but de ce chapitre, est d'établir le plus de corrélations possibles entre nos connaissances sur la conformation des cycles étudiés et les bandes observées dans leurs spectres de vibration, au niveau des modes ν_a et ν_s (vibration de stretching) $\delta_{(CH2)}$ (vibration de scissoring) des groupes méthylènes.

Il est indispensable, avant d'aborder l'étude des cyclanes cycle par cycle, de bien dégager les éléments les plus sûrs déjà connus, et de préciser nos hypothèses et règles de travail, soit en adoptant des hypothèses qui se sont vérifiées, soit en en avançant de nouvelles à la suite d'un examen critique des données expérimentales.

A - Choix des hypothèses de travail

1) Arguments non spectroscopiques:

a) Vu les résultats de l'étude par rayons X de la structure du cyclododécane et de dérivés du cyclononane et du cyclodécane, il n'y a pas d'arguments sérieux qui, à l'heure actuelle, plaideraient en faveur d'une différence de conformation entre l'état liquide (ou en solution) et l'état solide. Certes, les forces intermoléculaires à l'état cristallin, qui introduisent des modifications bien connues (cf. chap. I) dans les spectres lors de la cristallisation, influent probablement dans une certaine mesure sur les paramètres géométriques de la molécule. Il est cependant frappant que Dünitz et E.Buser-Huber ainsi que Venkatesan [45][53][54] aient trouvé, à des différences mineures près, pratiquement indiscernables des erreurs de mesure et de calcul, la même configuration pour les deux isomères cis- et trans- I,6-dichlorhydrate de cyclodécanediamine. S'il n'y a pas, à l'état solide, de différences significatives entre les squelettes carbonés de ces deux isomères aussi différents, il nous paraît peu vraisemblable qu'il s'en présente entre l'état solide et l'état liquide.

Nous admettrons donc dans la suite, les conformations déterminées par rayons X à l'état solide comme valables à l'état liquide.

Le même genre de considération nous incite à accepter comme structure du squelette du cyclononane celle de ses dérivés, l'argument principal restant que le squelette paraît avoir une stabilité assez remarquable vis-à-vis des modifications de son voisinage.

b) Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch se sont servis de mesures d'association phénol-cyclanones en vue d'établir un critère supplémentaire dans le choix d'une structure pour les cyclanones.

Il ressortait de leurs mesures que les cyclanones en C_{10} , C_{11} C_{13} , C_{14} , C_{15} , et C_{17} s'associent moins bien au phénol que les cyclanones en C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 et C_{12} . Il en résulte qu'il est raisonnable d'adopter pour les premières une structure où l'oxygène du carbonyle n'est pas aussi accessible que pour les dernières.

c) Nous estimons dangereux d'avancer des arguments d'ordre chimique en vue de faire le choix entre diverses conformations possibles. En effet, si nous avons montré au chapitre II que l'on s'accorde généralement à considérer lescyclanes et cyclanones comme conformationnellement purs, cette pureté n'est cependant pas absolue et n'exclut pas la présence, en équilibre thermodynamique avec la conformation principale, d'une autre conformation présente à quelques centièmes pour cent, voire moins même, mais qui pourrait être la forme réactive.

2) Arguments spectroscopiques:

a) Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch se basant sur l'unicité de la bande $\delta_{(CH2)}$ dans les composés méthyléniques où tous les méthylènes sont notoirement identiques par leur angle et leur voisinage (cyclohexane, n-paraffines, adamantane) ont conclu, en accord avec Jones et Sandorfy[4] que les couplages intramoléculaires entre ces méthylènes sont absolument négligeables (chap. I). D'autre part, observant que cette fréquence n'est cependant pas la même dans ces différents composés, et que de plus, l'influence du voisinage sur sa valeur avait été clairement montrée pour une série de stéroïdes[57][58], ils généralisent la notion de méthylènes différents et concluent que : une molécule présentant x bandes $\delta_{(CH2)}$ bien distinctes, possède au moins x ty-

pes de méthylènes différents par leur voisinage*. D'une manière générale, nous conserverons cette hypothèse de travail, mais en cherchant à répondre dans chaque cas examiné aux deux objections suivantes :

α) l'utilisation d'un spectrophotomètre à plus haut pouvoir résolvant est-elle susceptible de faire apparaître de nouvelles fréquences mettant en cause les déductions structurales de ladite hypothèse ?

Nous verrons que la réponse est généralement non. En effet, dans la mesure où les couplages entre les méthylènes de même espèce ne sont pas totalement négligeables, la fréquence caractéristique de cette espèce de méthylène peut présenter une structure fine, mais les différences de quelques cm^{-1} qui se manifestent par ce mécanisme se distinguent aisément de celles de 20 à 40 cm^{-1} qui existent entre différentes familles de méthylènes. Bien entendu, le doute pourra éventuellement surgir dans le cas limite d'une molécule où les familles de méthylènes ne seraient pas fort différenciées, et où se manifesteraient, par exemple par le truchement d'interactions H...H , des couplages exceptionnels entre méthylènes d'une même famille.

β) Il n'est pas possible d'attribuer à l'imprécision des mesures, le fait que la fréquence I.R. observée à l'état liquide pour le cyclohexane, les n-paraffines, l'adamantane, est supérieure d'environ 10 cm^{-1} à celle observée en Raman. Il est donc logique d'affirmer que pour ces molécules, si les couplages entre méthylènes identiques sont suffisamment faibles pour que tous les modes de vibration de scissoring actifs en I.R. s'y confondent en une seule bande, de même que la fréquence Raman est unique, par contre, ils sont suffisants pour différencier ces deux classes de modes entre eux. Des éclaircissements sur ce point apparaîtront dans la suite du texte.

---

* Nous appellerons cette règle, dans la suite du texte, la règle C.D.T.

b) Une autre hypothèse de travail utilisée par Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch [37][38] était basée sur l'unicité de la bande $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$ des méthylènes en α du carbonyle des cyclanones *. De l'examen des spectres des stéroïdes étudiés par Jones, Cole et Nolin [57], il ressort que la fréquence $\delta^{\alpha}_{(CH_2)}$ est très sensible à l'orientation du groupe méthylène par rapport au carbonyle; par conséquent, il est raisonnable d'écarter les conformations des cyclanones où le carbonyle n'est pas entouré de deux méthylènes identiques.

c) L'examen du cas du cyclohexane, sur la structure duquel il n'y a aucun doute, éclaire certains points évoqués ci-dessus.

L'analyse la plus complète des modes de vibration du cyclohexane est, à notre avis, contenue dans la dissertation de doctorat de Larnaudie.[62]

Nous accepterons l'interprétation que cet auteur donne des bandes de vibration de ce composé. Toutefois, les valeurs des fréquences que nous avons mesurées ne sont pas exactement en accord avec les siennes dans l'I.R.. Etant donné les précautions que nous avons prises dans nos mesures, qui pour d'autres substances sont en accord avec les données récentes de la littérature, nous considèrerons nos valeurs comme plus sûres. C'est d'ailleurs dans la région des 3000 cm^{-1} que les erreurs de calibrage sont le plus à craindre dans les appareils à prismes, et nous constatons que les valeurs de Larnaudie sont, dans cette région, en excès de 6 cm^{-1} environ.

Avec nos données expérimentales, nous pouvons dresser le tableau suivant: (La signification des symboles utilisés est donnée dans l'annexe III)

Raman		I.R.	
1444	δ $\begin{cases} A_{1g} \\ E_g \end{cases}$	1453	δ $\begin{cases} A_{2u} \\ E_u \end{cases}$
2853	ν_s $\begin{cases} A_{1g} \\ E_g \end{cases}$	2854	ν_s $\begin{cases} A_{2u} \\ E_u \end{cases}$
2923	ν_a E_g	2916	combinaison?
2938	ν_a A_{1g}	2929	ν_a $\begin{cases} E_u \\ A_{2u} \end{cases}$

* Nous dénommerons par $\delta^{\alpha}_{(CH_2)}$ le mode scissoring des groupes méthylènes situés en α du carbonyle.

Ceci revient à considérer la molécule, en ce qui concerne le mode ν_{CH}, comme un ensemble de six oscillateurs identiques ayant chacun deux fréquences propres de stretching, la symétrique ν_s et l'antisymétrique ν_a.

C'est la différence $\nu_a - \nu_s$ résultant du couplage entre les deux C-H d'un même méthylène, qui est la plus importante. Les six modes individuels ν_s donnent lieu à six modes d'ensemble, caractérisés par leur symétrie par rapport, ou à l'axe d'ordre 3, ou au centre de symétrie: Ag, A_u, E_g et E_u (ces deux derniers, dégénérés, comptant chacun pour deux). Les couplages de méthylène à méthylène, pour leurs modes ν_s sont insuffisants pour produire une différence de fréquence mesurable entre les six modes; en d'autres termes, les deux modes A_u et E_u, actifs seulement en I.R., n'y donnent qu'une seule bande, située à la même fréquence que les modes A_g et E_g, confondus en une seule raie en Raman. Par contre, en ce qui concerne les six modes ν_a, il apparaît que le couplage entre les méthylènes est cette fois suffisant pour entraîner des écarts de fréquences entre les différents modes d'ensemble, facilement mesurables en Raman; en I.R., Larnaudie ne trouve qu'une bande unique pour les modes A_{2u} et E_u tandis que nous obtenons une bande intense flanquée d'un épaulement en 2916 cm^{-1}.
Il est possible qu'il s'agisse là d'une différenciation des modes A_{2u} et E_u, mais ce pourrait tout aussi bien être une combinaison des modes δ (1444 + 1453), voire même un harmonique d'ordre supérieur; quoiqu'il en soit, dans le spectre Raman, la situation est plus claire du fait que la bande à 2923 cm^{-1} est dépolarisée et celle à 2938 cm^{-1} polarisée, l'attribution de Larnaudie (respectivement E_g et A_{2g}) est la plus vraisemblable, surtout si l'on tient compte de la forte intensité de la bande 2923 cm^{-1} qui pourrait difficilement être considérée comme harmonique ou combinaison.

On peut avancer l'explication suivante pour justifier en Raman le dédoublement des deux modes E_g et A_{1g} des stretching antisymétriques (ν_a) alors que les mêmes modes de stretching symétriques (ν_s) sont confondus: dans le mode individuel ν_s l'atome de carbone a un mouvement de très faible amplitude suivant la bissectrice de

l'angle HCH, mouvement qui ne peut se transmettre au méthylène voisin que par modification des longueurs des liaisons C-C voisines, tandis que dans le mode individuel ν_a le carbone vibre dans un plan HCH perpendiculaire au plan CCC, mouvement qui n'entraîne que des variations angulaires du squelette carboné, beaucoup plus aisées à réaliser, et se transmettant donc plus facilement au méthylène voisin, ce qui revient à dire que les couplages sont plus forts. Notons en passant que c'est par de pareils mouvements des atomes de carbone perpendiculairement au plan des angles CCC dont ils sont le sommet, que l'on peut concevoir le passage d'une conformation à l'autre.

Quant au scissoring ($\delta_{(CH2)}$), il apparaît que le couplage entre les modes individuels des six méthylènes est suffisant pour différencier les modes g (Raman) des modes u (I.R.) d'environ 10 cm^{-1}, mais non pour distinguer les modes g, ou les modes u entre eux. Vu que dans le mode $\delta(CH_2)$ le carbone de chaque méthylène vibre suivant la bissectrice de chaque angle HCH, tout comme dans les vibrations de stretching ν_s, il est probable que le couplage entre les méthylènes ne se fait pas essentiellement par le squelette carboné, mais plutôt par des interactions entre atomes non liés, d'autant plus que les distances mutuelles entre ces hydrogènes varient plus fort que dans les modes $\nu_{(CH)}$.

Vu les divergences existant actuellement entre les divers auteurs[17][52] sur les valeurs numériques à introduire dans la fonction potentielle d'interaction entre hydrogènes non liés, il serait peu rentable de soumettre cette hypothèse au calcul; en effet, la distance de 2,5 Å existant entre les hydrogènes voisins du cyclohexane se trouve précisément, selon la fonction potentielle adoptée, soit au delà, soit en deçà de la valeur critique pour laquelle cette fonction passe par un minimum.

d) Nous avons vu ci-dessus que le couplage entre méthylènes est pratiquement nul dans le cyclohexane pour les vibrations ν_s, ce qui donne lieu à une même fréquence pour les quatre modes A_{1g}, E_g, A_{2u}, E_u, en I.R. et en Raman.

Pour les n-paraffines, la situation est la même quel que soit le nombre d'atomes de carbone: une bande unique ν_s à 2853 cm^{-1} en I.R.

et $2852^{\pm 2}$ cm^{-1} en Raman [5], une bande unique ν_a en I.R. à 2926 cm^{-1}, et $2932^{\pm 3}$ cm^{-1} en Raman.

Notons en passant qu'il est normal que la différence entre le Raman et l'I.R. pour le mode ν_a soit plus faible pour les chaînes ouvertes des n-paraffines que pour le cycle fermé en C_6, mais la conclusion principale est que le couplage pour le mode ν_s est aussi négligeable lorsque les méthylènes contigus sont en position anti-périplane (n-paraffines) qu'en position synclinale (cyclohexane). La raison fondamentale reste qu'un petit déplacement du carbone suivant la bissectrice HCH ne se transmet pas aisément le long d'une chaîne carbonée. Nous admettrons qu'il en est toujours ainsi, et que, à l'instar de ce que Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch avaient formulé pour le mode $\delta(CH_2)$, "s'il y a plusieurs bandes distinctes dans la région des stretching (C-H) symétriques, elles ne peuvent provenir que de méthylènes différents".

Ce critère est, à un certain point de vue, plus sûr que celui relatif aux $\delta_{(CH2)}$ différents. En effet, si tous deux supposent l'absence de couplages capables, entre méthylènes identiques, de différencier en fréquence leurs différents modes ν_s ou $\delta_{(CH2)}$, cette hypothèse est encore mieux étayée par l'expérience pour le mode ν_s, puisqu'il n'apparaît même pas de différence entre mode u (I.R.) et g (Raman) comme c'était le cas pour le mode $\delta_{(CH2)}$. Par contre, on peut redouter éventuellement dans cette région des difficultés d'attribution, soit par la présence de groupes méthyles (mais ce n'est pas le cas ici) soit par la présence d'harmoniques ou de combinaisons notamment avec des modes $\delta_{(CH2)}$; dans ce dernier cas, s'il y a résonance de Fermi avec un mode ν_s, la fréquence de celui-ci peut même avoir subi un glissement. Une discussion sera nécessaire dans chaque cas particulier.

e) Zbinden et Hall [113] ont étudié la région du stretching CH de quelques cyclanones (C_4, C_5, C_6, C_7) en vue d'établir une corrélation entre la fréquence moyenne des ν^{α}_{CH} des CH2 et la valeur de l'angle CCC dont ils sont le sommet; la relation est linéaire.

La droite qu'ils utilisent est construite en prenant la valeur moyenne de 3035 cm^{-1} pour le bromocyclopropane présentant un angle CCC de 60° et la valeur moyenne 2890 cm^{-1} pour les n-paraffines présentant un angle de 109°5.

Cette corrélation entre angle CCC et fréquence moyenne, $(\nu_s + \nu_a)/2$, fait apparaître sous un nouvel aspect la notion de méthylènes différents. En effet, s'il est possible de généraliser pareille relation cela voudra dire qu'il y aura dans une molécule, autant de couples de fréquences de stretching symétrique et antisymétrique qu'il y a de méthylènes différant par leur angle CCC.

Remarquons immédiatement que deux méthylènes pourraient être éventuellement différents par la disposition de leurs hydrogènes vis-à-vis des hydrogènes voisins, tout en ayant le même angle CCC; pareils méthylènes ne pourraient se différencier par leurs fréquences ν (CH), mais présenter des fréquences $\delta_{(CH2)}$ différents.

f) Divers travaux ont été publiés sur les spectres des cyclanes et cyclanones, où, par l'application formelle de règles générales de spectroscopie théorique, on a tenté de tirer des conclusions sur la symétrie de ces molécules.

Les résultats de ces travaux sont parfois en désaccord l'un avec l'autre. Bellis et Slowinski [19] ne retiennent que les groupes D_{2d} et D_4 pour le cyclooctane tandis que Billeter et Günthard [21-25] n'admettent que les groupes C_{2h} et C_{2v}. Ces derniers auteurs éliminent toute structure du cyclodécane avec centre de symétrie, alors que Dünitz et coll. en trouvent un par rayons X.

Nous pensons que la cause principale de ces contradictions réside en ce que les raisonnements tenus par ces auteurs contiennent l'hypothèse implicite que deux modes de vibration différents se manifestent toujours dans le spectre, à des fréquences différentes. C'est négliger les "dégénérescences accidentelles", d'autant plus nombreuses que la molécule contient davantage de groupements identiques peu couplés; cela revient également à considérer que toute coïncidence est une "dégénérescence vraie" due à la symétrie de la molécule. Il est regrettable

qu'un traitement théorique complet du problème soit généralement impossible, car il conduirait inéluctablement à retrouver, par calcul, la simplicité des spectres qu'entraîne l'absence de couplage.

Ainsi, Bellis et Slovinski [19] écartent , à priori, plusieurs groupes de symétrie possibles pour le cyclooctane, et notamment la symétrie C_{2v}, sous prétexte que pareille symétrie n'interdit aucun des 3n - 6 modes prévus (Raman et I.R.), et qu'on n'en observe qu'environ la moitié. Or, il est bien évident que la présence de huit groupements méthylènes, dont plusieurs identiques entre eux, entraîne une grande simplification du spectre s'ils sont peu couplés. Bellis et Slovinski commettent cette erreur parce qu'ils prennent le cyclohexane comme point de départ de leur raisonnement et qu'ils attribuent la simplicité de son spectre uniquement à une haute symétrie D_{3d}. S'ils avaient considérés la tout aussi grande simplicité des spectres des n-paraffines à nombre impair de carbones, de symétrie C_{2v} par conséquent, ils n'auraient pas écarté cette possibilité aussi catégoriquement.

De même,Billeter et Günthard, dans un premier travail sur les spectres des cyclanes[25] concluent à la vraisemblance de la symétrie C_{2h} pour les cyclanes à nombre pair d'atomes de carbone, sans toutefois exclure C_{2v}. Mais peu après,[24] ils élaborent un test statistique en vue d'apprécier si les coïncidences entre spectres Raman et I.R. sont accidentelles ou non, ceci en vue de décider si la molécule possède ou non un centre de symétrie. Dans leurs hypothèses de départ, ils considèrent que l'activité d'un mode de vibration en I.R. est indépendante de son activité en Raman, et vice-versa, ou si on préfère, que l'activité en I.R. et l'activité en Raman d'un même mode de vibration en sont des propriétés indépendantes; observant n_1 bandes en I.R. , n_2 bandes en Raman, et k coïncidences entre leurs fréquences, ils déclarent avoir observé ainsi ($n_1 + n_2 - k$) modes fondamentaux différents.

Pareil raisonnement ne serait valable que pour une molécule dont toutes les liaisons et tous les groupes sont différents, ou dans le cas où certains sont identiques, s'ils sont fortement couplés et donnent lieu à des fréquences différentes. Mais c'est précisément dans l'étude de molécules à grand nombre de groupes identiques très faiblement couplés que l'on rencontrera des couples de modes différents

ayant cependant même fréquence , les uns en Raman, les autres en I.R. On ne peut sur cette base, rejeter l'existence d'un centre de symétrie. C'est cependant ce que font Billeter et Günthard qui éliminent de ce fait la structure C_{2h} du cyclodécane et ne conservent comme possibles que les symétries C_1 , C_2 , C_s , C_{2v} , et D_2 .

Il est curieux de constater que, par deux raisonnements différents, basés toutefois sur une même erreur d'interprétation, Bellis et Slovinski[19] rejettent la symétrie C_{2v} pour le cyclooctane, tandis que Billeter et Günthard l'acceptent pour le cyclodécane, tout en rejetant la symétrie C_{2h}. C'est d'ailleurs, comme nous l'avons précisé plus haut, en vue de confirmer cette symétrie C_{2h} , que Dünitz et Venkatesan[45] ont étudié par rayons X le dérivé cis-1,6-dichlorhydrate de cyclodécanediamine.

Il y a donc lieu d'être extrêmement prudent dans ce genre d' interprétation, d'autant plus que si l'absence de couplage important apparaît comme la règle entre méthylènes d'une chaîne carbonée, il n'en va pas de même pour les hétérocycles par exemple. C'est ainsi que le dioxane-1,4 présente dans la région des $\delta_{(CH2)}$, deux bandes en I.R. à 1446 et 1452 cm^{-1} , et deux raies en Raman, une forte en 1444 et une faible en 1455 cm^{-1} . Cette molécule présente un centre de symétrie et obéit donc à la règle d'exclusion mutuelle. Les quatre modes peuvent être représentés par les schémas de vibration I à IV de la figure 15.

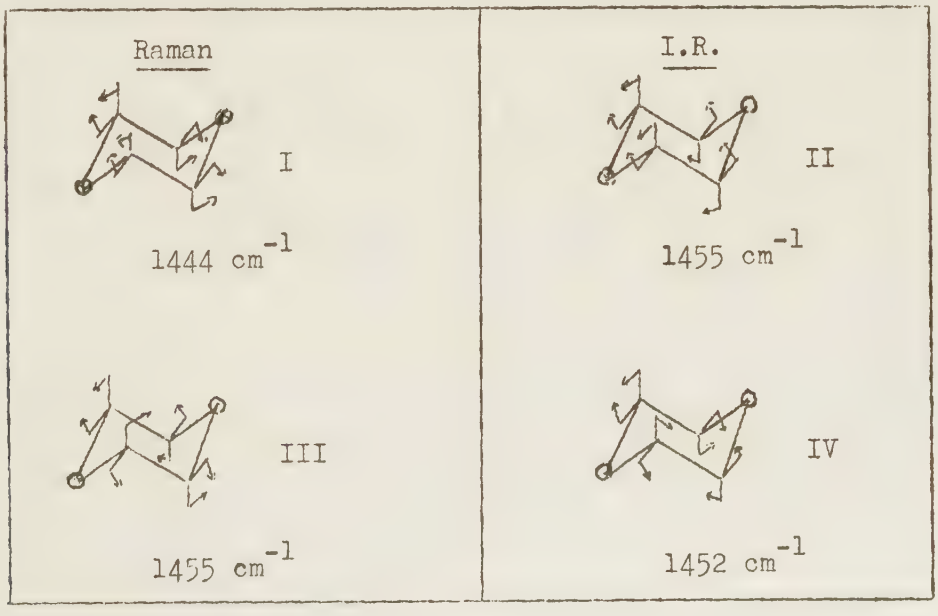


fig. 15

Il y a cette fois couplage entre les méthylènes, mais uniquement par les liaisons C-O (l'oxygène étant polarisable) ; il en résulte que les fréquences des modes I et II sont pratiquement coïncidantes car dans les deux modes les couples de méthylènes contigus vibrant en phase dans I et en opposition de phase dans le mode II, n'introduisent pas de différence de fréquence, ce qui traduit une fois de plus l'absence de couplage par une liaison C-C. Le même raisonnement s'applique à la comparaison des modes III et IV.

B - Etude des cyclanes.

1) Analyse de la région du stretching C-H .

Pour la présente discussion on se réfèrera au tableau 2, ainsi qu'aux spectres reproduits dans l'annexe I.

On constate, aussi bien pour les n-paraffines que pour le cyclohexane et les grands cycles (C_{14} à C_{17}) , où les "tensions" sont négligeables, que la différence entre la fréquence ν_s et la fréquence ν_a est de 70 à 75 cm^{-1}. L'ordre de grandeur de cet écart tient uniquement à la différence des fréquences symétrique et antisymétrique des modes de vibrations individuels dans chaque méthylène, et n'a rien à voir avec le squelette carboné. D'ailleurs, dans de nombreux travaux théoriques, on a souvent, pour simplifier les équations aux fréquences, séparé les modes de stretching des autres mouvements, et donné, à part, les équations des fréquences propres ν_s et ν_a. Ces formules[2][3][5] sous leur forme la plus simple, s'écrivent :

$$4\pi^2 c^2 \nu_s^2 = k\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1 + \cos 2\alpha}{m_C}\right) \quad ; \qquad (1)$$

$$4\pi^2 c^2 \nu_a^2 = k\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1 - \cos 2\alpha}{m_C}\right) \quad ; \qquad (2)$$

On en tire :

$$4\pi^2 c^2 (\nu_a + \nu_s)(\nu_a - \nu_s) = -2k.\frac{\cos 2\alpha}{m_C} \quad ; \quad (\cos 2\alpha < 0 \text{ donc } \nu_a > \nu_s)$$

$$4\pi^2 c^2 \nu_{moy}.(\nu_a - \nu_s) = \frac{k}{m_C}.\cos 2\alpha \quad ; (3)$$

$$\nu_{\text{moyenne}} = \frac{\nu_a + \nu_s}{2}$$

ν_a = fréquence du mode antisymétrique

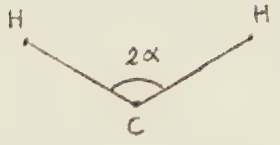
ν_s = fréquence du mode symétrique

k = constante de force C-H

2α = $\widehat{HCH}$

m_H = masse de l'hydrogène

m_C = masse du carbone



On déduit aisément de ces formules que, si l'on a à faire à des méthylènes dont la constante de force de stretching,k, est différente, les deux fréquences ν_a et ν_s seront à très peu de chose près, décalées, de la même valeur. En effet, ν_a et ν_s dépendant de la même manière de k, subissent donc, ainsi que leur différence, la même variation relative en cas de modification de k. Par exemple, si ν_a et ν_s croissent d'une trentaine de cm^{-1}, leur différence variera de moins de 1 cm^{-1}.

Cette conséquence n'est valable que pour autant que cos.2α , c'est-à-dire l'angle 2α , ait la même valeur pour les deux sortes de méthylènes comparés. Or, Torkington (106) étudiant les orbitales de valence sp^3, dans le cas des dérivés du méthane, de symétrie C_{2v} (CH_2X_2), a montré que l'angle XCX est lié à l'angle HCH : une augmentation progressive de XCX de 109°28' à 120° entraîne une diminution régulière de HCH de 109°28' à 102°.

Cela revient à dire que dans les cyclanes, où interviennent de grands angles CCC, on doit s'attendre à une diminution des angles HCH des méthylènes correspondants, et à un rapprochement de ν_a et ν_s. En effet, se basant sur les valeurs de Torkington et sur les formules (1) et (2), on calcule aisément que, pour un angle CCC croissant de 110° à 120°, cos 2α variera de - 0,32 à - 0,21, ce qui fera croître ν_s d'environ 10 cm^{-1} et décroître ν_a d'environ 13 cm^{-1}.

En résumé, l'examen des formules (1) à (3) montre que:

a) si k varie seul, ν_a et ν_s varient dans le même sens et pratiquement de la même valeur, leur différence étant quasi inchangée;

b) si α varie seul, ν_a et ν_s varient en sens opposé, et leur différence en est donc affectée, mais leur valeur moyenne reste quasi la même.

En fait, la relation empirique de Zbinden et Hall, entre $\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$ et CCC prouve que k varie avec CCC, car une variation de CCC laisse $\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$ pratiquement inchangé. Comme, selon Torkington, HCH varie également, on doit finalement s'attendre à l'effet suivant : si l'angle CCC augmente, l'angle HCH diminue, la constante de force du stretching diminue aussi, de même que l'écart $\nu_a - \nu_s$.

Les spectres nous montrent pour les cyclanes, que l'effet de la diminution de k est plus importante que celui de la diminution de HCH, car on observe, par exemple pour le cyclodécane une diminution de ν_s de 11 cm^{-1} et une diminution de ν_a de 28 cm^{-1}.

Dès lors, nous associerons à chaque bande distincte ν_s une bande ν_a telle que la différence $\nu_a - \nu_s$ soit de l'ordre de 70 cm^{-1}, en tenant compte de ce qu'elle peut diminuer pour les cycles spécialement tendus (à grands angles CCC en particulier).

Le tableau 7, représenté à la page suivante, donne les couples de raies choisies.

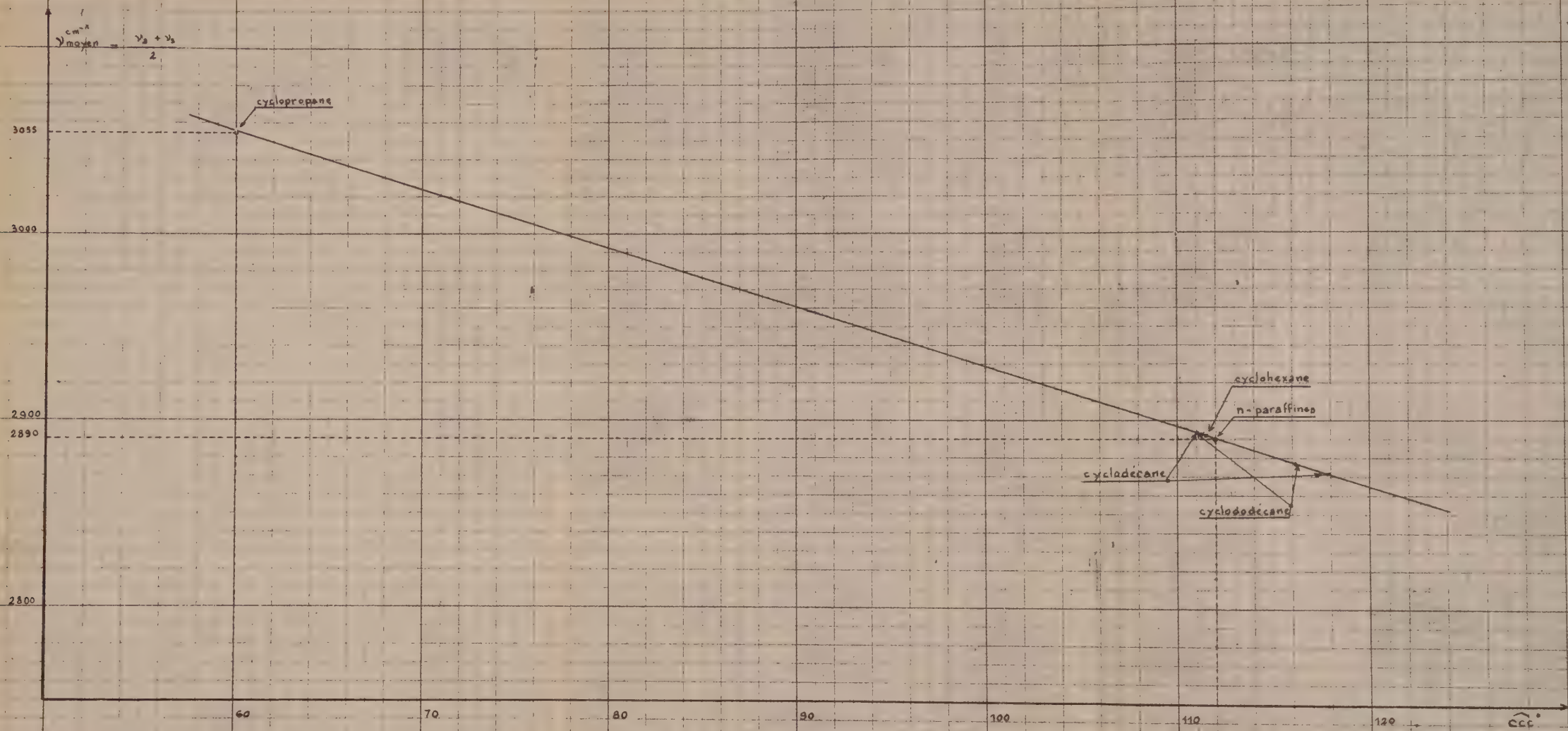

$\nu_{moyen}^{cm^{-1}} = \frac{\nu_a + \nu_b}{2}$
cyclopropane
3055
3000
2900
2890
2800
cyclohexane
n-paraffines
cyclodécane
cyclododecane
60
70
80
90
100
110
120
$\widehat{CCC}$

fig. 16

TABLEAU 7

Composés	Couples ν_a, ν_s	$\nu_a - \nu_s$	$\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$	CCC	
				calculé	litt.
Cyclohexane	2854-2929	75	2891,5	111°5	111°5 (61)
cycloheptane	2856-2927	71	2891,5	111°5	112° (52)
cyclooctane	2852-2922	70	2887	113°	
	2876-2938	72	2902 ?	108°5	
cyclodécane	2843-2901	58	2872	118°	120° (45)-(53) 117° (54)
	2864-2924	60	2894	111°	112°-114°
cyclododécane	2849-2904	55	2876,5	116°	116°
	2860-2928	67	2894	111°	112° (42)
cyclotétradécane	2856-2928	72	2891,8	111°5	
	2853-2908?	56	2879	115°5	
cyclopentadécane	2855-2927	72	2891	111°5	
cyclohexadécane	2855-2928	72	2891	111°5	
cycloheptadécane	2854-2927	73	2890,6	111°5	

La relation de Zbinden (113) et Hall (fig. 16) utilisée pour la détermination des angles CCC figurant dans la cinquième colonne du tableau 6 a été légèrement modifiée: nous avons pris pour les n-paraffines un angle de 112°, valeur plus correcte (61)(87)(91) et une fréquence moyenne de 2890 cm^{-1}, et pour le cyclopropane, présentant un angle CCC de 60° *, la fréquence moyenne de 3055 cm^{-1} (2)(39).

Les angles que nous avons ainsi déterminés sont en excellente concordance avec ceux trouvés par rayons X, surtout si l'on se rappelle que ces derniers ne sont généralement donnés qu'à $\pm$ 1°5 (45).

---

* L'angle CCC considéré ici est l'angle compris entre les droites joignant les atomes de carbone constituant le cycle; il ne s'agit donc pas de l'angle formé par les orbitales des atomes de carbone.

Il y a encore lieu de faire quelques remarques:

a) l'angle de 108° mentionné pour le cyclooctane est sujet à caution vu que les bandes 2866 et 2938 cm^{-1} sont des épaulements assez mal définis;

b) si, aux grands angles du cyclodécane et du cyclododécane correspond bien une diminution de $\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$, ainsi que de $\nu_a - \nu_s$, par contre pour les angles de 111-112°, la valeur moyenne $\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$ est normale (valeur de k des n-paraffines) quoique $\nu_a - \nu_s$ soit, surtout pour le cyclodécane, inférieure à la valeur habituelle de 70-75 cm^{-1}.
Tout se passe comme s'il y avait diminution de l'angle HCH de ces méthylènes, due à une autre cause que l'augmentation de CCC.
Ceci peut s'interpréter par le fait que ces méthylènes à angles CCC de 111-112° sont précisément ceux dont les hydrogènes présentent la plus grande interaction transannulaire : il résulte de cette répulsion mutuelle une diminution des angles HCH, non nécessairement accompagnée d'une diminution de k.
Il y a donc là un argument spectroscopique qu nous permet, sans l'aide des résultats des rayons X, de prévoir une structure où les méthylènes à angles 111-112° sont en forte interaction, tandis que ceux à angles 116°-119° ont leurs hydrogènes plus éloignés les uns des autres.

c) Bien que les fréquences 2851 et 2907 cm^{-1} du cyclotétradécane soient deux épaulements, il semble que ce cycle présente au moins une paire de méthylènes à angle relativement élevé; ce serait à ce point de vue le dernier des cycles dits moyens; par contre il n'y aurait déjà plus d'interaction transannulaire H...H significative car $\nu_a - \nu_s = 72$ cm^{-1}

d) Il est fort regrettable que nous n'ayons pu disposer des cyclanes impairs C_9, C_{11}, et C_{13} en vue de vérifier le bien fondé de notre interprétation grâce aux données connues

pour C_9 d'une part, et de formuler des hypothèses structurales sur C_{11} et C_{13}.

Lors de l'étude, cycle par cycle, qui va suivre nous verrons que les autres bandes de la région $\gamma_{(CH)}$ peuvent généralement s'interpréter de façon satisfaisante comme harmonique ou combinaison de modes $\delta_{(CH2)}$

2) Cyclododécane

Nous commençons l'étude particulière des différents cycles par celle du cyclododécane dont la conformation a été déterminée par rayons X et dont le spectre présente un minimum de complexité.
Comme pour chacun des cycles, nous aborderons successivement les points suivants: conformation connue à ce jour, analyse du spectre, application des règles* que nous avons dégagées ci-dessus, spectres I.R. en haute résolution et structure proposée.

a) Rappelons que le cyclododécane est le seul cyclane à avoir été étudié aux rayons X dans sa forme non substituée.

La structure proposée par Dünitz et Shearer[42] s'avère avoir une très haute symétrie; il appartient rigoureusement au groupe D_2 et, vu les erreurs de détermination par rayons X, est également compatible avec le groupe D_4 (fig. 10) (1 axe d'ordre 4 et quatre axes d'ordre 2); il ne possède pas de centre de symétrie, il n'y a donc pas exclusion entre Raman et I.R. Il comporte huit groupements méthylènes dont chacun est anti-périplan par rapport à l'un de ses voisins, syn-clinal par rapport à l'autre, avec un angle CCC de 109° à 110°, et quatre groupements méthylènes, ceux des sommets du carré approché, avec un angle CCC de 116-117°, qui sont syn-clinaux par rapport à leurs deux voisins.

---

* Nous devons à l'obligeance de M. le Professeur Maquestiau de la Faculté Polytechnique de Mons, d'avoir pu prendre, pendant la rédaction de cette thèse, quelques spectres de cyclanes sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 125 à réseaux.

Il n'y a donc que deux espèces de méthylènes dans le cyclododécane.

b) Dans la région des stretching C-H, le cyclododécane présente deux bandes ν_s et deux bandes ν_a (voir tableau I) en I.R., l'épaulement à 2953 cm^{-1} pouvant être interprété comme un harmonique du mode $\delta_{(CH2)}$ à 1470 cm^{-1}, déplacé vers les hautes fréquences par résonance de Fermi avec la bande à 2928 cm^{-1}.

En Raman, apparaissent quatre raies correspondant à quelques cm^{-1} près aux quatre modes visibles en I.R.

Etant donnée la haute symétrie de la molécule, certains modes de vibration peuvent être inactifs en Raman ou en I.R., et les différences de quelques cm^{-1} que l'on observe ici, entre fréquences Raman et I.R., peuvent provenir pour certaines d'entre elles de ce qu'il ne s'agit pas du même mode (ou ensemble de modes confondus par des dégénérescences accidentelles).

Dans le domaine des scissoring apparaissent deux bandes intenses en I.R. se retrouvant à la même fréquence en Raman; une bande extrêmement faible en 1458 cm^{-1} en I.R. est peut-être un harmonique du mode de rocking (environ 730 cm^{-1}).

c) Aussi bien la région des stretching que celle des scissoring, nous confirme donc l'existence de deux sortes de méthylènes, qui doivent avoir des angles CCC différents (car deux ν_s différents). L'application de la règle de Zbinden nous fait retrouver d'ailleurs les angles CCC déterminés par Dünitz[42](voir tableau 7).

d) Les spectres I.R. à haute résolution ne nous apprennent rien de plus dans la région des ν_{C-H}, mais font apparaître une certaine structuration des deux bandes intenses attribuées aux $\delta_{(CH2)}$.

Nous pensons qu'il faut voir là une nouvelle illustration (cf. cas du cyclohexane) de ce que l'hypothèse de l'absence de couplages entre les modes de vibration des méthylènes n'est pas aussi rigoureusement vérifiée dans les modes $\delta_{(CH2)}$ que dans les modes ν_{C-H}.

Dans le cas du cyclododécane, c'est la bande en 1470 cm^{-1} qui apparaît comme la plus structurée, ce qui nous incite à l'attibuer

aux huit méthylènes des "côtés du carré", car entre ceux-ci de faibles couplages sont plus vraisemblables (interactions H...H) qu'entre les quatre méthylènes des "coins du carré".

e) Les considérations qui précèdent indiquent une parfaite corrélation entre les données spectroscopiques et les résultats des rayons X .

3) cyclooctane.

a) Comme rappelé plus haut, la symétrie C_{2v} a été rejetée par certains auteurs[19], acceptée par d'autres[11][38] comme la plus vraisemblable. Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch[37][38] sur la base de leurs critères signalés plus haut, ont proposé une conformation du type "couronne allongée" de symétrie C_{2v} et présentant trois types de méthylènes (deux sont syn-clinaux par rapport à leurs deux voisins, quatre sont syn-clinaux par rapport à un voisin et anti-clinaux par rapport à l'autre, deux enfin sont anti-clinaux par rapport à leurs deux voisins).

b) Tant en Raman qu'en I.R., la région du stretching comporte essentiellement deux bandes, la symétrique ν_s en 2852 cm^{-1} et l'antisymétrique ν_a en 2922 cm^{-1}; en I.R. chacune de ces bandes est marquée d'un épaulement dont il est difficile de fixer la fréquence avec précision, mais qui paraît constituer un autre couple de modes symétrique et antisymétrique d'une espèce de méthylènes, différant quelque peu de l'espèce prépondérante par l'angle CCC.

Enfin, en 2956 cm^{-1}, se trouve un autre épaulement qui pourrait être un harmonique de la bande $\delta_{(CH2)}$ en 1479 cm^{-1}. Dans la région du scissoring, se présentent trois bandes intenses en I.R. et deux raies en Raman.

c) La règle de Zbinden nous indique que le cyclooctane contient certainement une espèce de méthylènes avec un angle CCC de 113° et peut-être une seconde espèce avec angles CCC de 108° (valeur extrêmement aléatoire). Remarquons que la valeur $\nu_a - \nu_s$ étant de 72 cm^{-1} pour ce couple d'épaulements, cela signifie un HCH normal, alors

que, avec un angle CCC de 108°5, on aurait dû avoir un angle de 110°5 selon Torkington.

Ces méthylènes seraient donc ceux qui sont susceptibles de subir une contraction de leur angle HCH étrangère aux variations de CCC, et ce, le plus vraisemblablement par répulsion entre hydrogènes non liés.

En résumé, l'examen des spectres nous fait conclure à l'existence d'une espèce de méthylènes (peut-être deux) en ce qui concerne l'angle CCC, mais de trois espèces en ce qui concerne l'ensemble des propriétés qui influent sur la valeur des fréquences du mode $\delta_{(CH2)}$.

d) En haute résolution, rien de plus n'apparaît dans la région du stretching ; par contre, dans la région du scissoring, une structure apparaît pour les trois bandes, spécialement bien marquée pour les deux extrêmes, qui possèdent chacun deux maxima ; il sera logique d'attribuer le mode non dédoublé, 1469 cm^{-1}, aux méthylènes offrant le moins de couplages possibles.

e) La conformation proposée par Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch rend bien compte des résultats précédents. Il est vraisemblable que tous les angles sont de l'ordre de 113°, avec peut-être un angle inférieur pour les méthylènes C_3 et C_7 ; il doit exister entre ceux-ci une interaction H...H tout comme d'ailleurs entre les hydrogènes non liés des méthylènes C_2 , C_4 , C_6 et C_8 , la première certainement la plus forte.

Etant donné que la fonction potentielle répulsive d'interaction H...H vient renforcer la fonction potentielle ordinaire du mode $\delta_{(CH2)}$, nous attribuons la fréquence 1479 cm^{-1} au scissoring des groupes C_3 , C_7 et 1450 cm^{-1} à celui des groupes C_2 , C_4 , C_6 et C_8 (voir fig. 7a).

4) cyclodécane.

a) Comme dit plus haut, nous acceptons la structure du cyclodécane déterminée par rayons $X^{(45)(53)(54)}$ pour plusieurs de ses dérivés comme base de la présente discussion. La seule différence que

nous proposerons sera d'écarter les déviations angulaires qui étaient manifestement dues aux substituants dans les chlorhydrates de 1,6-cyclodécanediamine.

Ceci nous amène à supposer une symétrie C_{2h} (avec centre de symétrie) , et, tenant compte des erreurs inhérentes des mesures aux rayons X, avec des angles de l'ordre de 120 - 117° aux positions 3, 4, 5, 8, 9, 10 et de 112 - 114° aux positions 1, 2, 6, et 7 (fig. 8).

Pareil modèle contient deux espèces de méthylènes, différant nettement par leurs angles CCC, mais trois espèces de méthylènes différant par l'ensemble de leurs paramètres géométriques : 1, 2, 6, 7 sont anti-périplans par rapport à un voisin, syn-clinaux par rapport à l'autre , 3, 5, 8, 10 sont syn-clinaux (forme hélice) par rapport à leurs deux voisins, et 4, 9 sont syn-clinaux par rapport à leurs deux voisins (comme trois méthylènes d'un cyclohexane). Signalons immédiatement que cette forme était compatible avec les trois critères de la règle C.D.T.: au moins autant de types de méthylènes qu'il y a de bandes distinctes dans la région des scissoring , possibilité d'une cétone présentant des méthylènes en α symétriques , groupe carbonyle de cette cétone d'accessibilité limitée.

On doit en inférer que ces auteurs ont omis de considérer cette conformation parmi les différents modèles examinés*.

b) Dans la région des stretching apparaissent deux couples de bandes ν_a et ν_s ; nous en avons donné une explication détaillée au paragraphe A) de ce chapitre. De plus, deux maxima bien marqués apparaissent à 2968 et 2983 cm^{-1}, fait unique dans la série des cyclanes étudiés.

Cela est vraisemblablement dû à un phénomène complexe de résonance entre les harmoniques et, peut-être, la combinaison des deux fréquences $\delta_{(CH_2)}$ les plus élevées, avec un mode ν_a. Notons que c'est seulement pour les cyclanes présentant des modes $\delta_{(CH_2)}$ particulièrement élevés que l'on rencontre des bandes de fréquence plus élevée que les modes normalement attribués au stretching.

Si notre interprétation est exacte, il faut retrouver également deux bandes supplémentaires de fréquence élevée pour le cyclononane.

---

* Communication des auteurs

Dans la région scissoring, nous trouvons trois bandes bien distinctes dont la plus élevée présente deux maxima distants d'environ 4 cm^{-1}. A noter que Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch travaillant avec une optique en NaCl avaient mesuré un seul sommet à 1483 cm^{-1}).

En Raman, Günthard trouve trois bandes [24] qui correspondent aux mesures en I.R. à quelques cm^{-1} près; il est permis de supposer que la raie forte à 1477 cm^{-1}, probablement assez large, est éventuellement dédoublée.

c) Les angles que nous fournit la règle de Zbinden sont en parfait accord avec ceux déterminés, par Rayons X, par Dünitz.
Ils distinguent les six méthylènes 3, 4, 5, 8, 9, 10 avec un angle de 118°5 des quatre méthylènes 1, 2, 6, 7 avec un angle d'environ 111°.
La région des modes $\delta_{(CH_2)}$ est également en accord avec le modèle proposé, bien que celui-ci ne contienne que trois espèces de méthylènes et qu'il y ait quatre bandes distinctes.
Il y a lieu en effet, de faire deux remarques importantes.

α) - les différences de fréquence des modes $\delta_{(CH_2)}$ auquel Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch attribuent des méthylènes différents sont toujours d'au moins 10 cm^{-1};

β) - l'hypothèse de travail de ces auteurs n'est rigoureusement valable que pour autant que les couplages soient suffisamment faibles (H...H dans les cyclanes, pas de groupements polarisables comme dans le dioxane...).

Nous estimons que les fréquences de 1481 et 1485 cm^{-1} en I.R. et 1477 cm^{-1} en Raman, sont celles de trois modes -(peut-être quatre, si 1477 cm^{-1} englobe deux raies, ce que nous pensons) provenant du couplage par liaison H...H des quatre méthylènes 1, 2, 6, 7. La molécule ayant un centre de symétrie, deux modes sont visibles en I.R. (les modes u), deux sont visibles en Raman (les modes g), tout comme dans le cas du cyclohexane, où les deux premiers sont à une fréquence un peu plus élevée que les derniers. Les distances H...H étant plus petites pour le cyclodécane que pour les cycles étudiés précédemment, ce dernier phénomène de " splitting" apparaît déjà sur l'appareil à prisme CaF_2.

d) En haute résolution, les résultats sont parfaitement retrouvés dans la région du stretching, ce qui confirme l'existence de deux valeurs d'angle CCC, nettement distinctes.

Par contre, il apparaît une structure plus détaillée dans la région du scissoring. Il y a deux causes possibles à ces résultats:

α) ou bien la symétrie C_{2h} n'est pas rigoureuse, et les écarts qui existaient à l'état cristallin et dans la molécule substituée ne disparaîtraient pas complètement ou pourraient avoir d'autres causes dans le cyclodécane non substitué à l'état liquide. Dans ces conditions, la règle d'exclusion mutuelle propre aux molécules à centre de symétrie, tomberait, d'où la possibilité d'observer en principe, dix modes $\delta_{(CH2)}$ en Raman et en I.R.;

β) de même que nous avons vu dans le cyclododécane un très petit pic à 1458 cm^{-1}, attribuable à un harmonique d'un mode rocking, on pourrait envisager des perturbations dues à ces harmoniques. Pour le cyclodécane, Günthard [24] observe, en effet, treize fréquences en I.R. et (ou) en Raman entre 680 et 800 cm^{-1}, ce qui laisse place à pas mal de possibilités d'harmoniques et de combinaisons.

e) La conformation déterminée par Dünitz et coll. pour le squelette du cyclodécane, s'accorde avec notre interprétation des spectres du cyclodécane substitué. Celui-ci présente donc vraisemblablement une conformation très similaire, les différences ne portant que sur certains angles influencés par les substituants et les effets intermoléculaires à l'état cristallin.

Nous retrouvons, grâce à la différenciation des ν_s deux valeurs d'angle CCC : 118°5 et 110°5; pour des raisons analogues à celles invoquées dans le cas du cyclooctane, nous attribuons les fréquences en 1481-1485 cm^{-1} aux méthylènes 1, 2, 6, 7, en 1453 cm^{-1} aux méthylènes 4,9 et en 1444 cm^{-1} aux méthylènes 3, 5, 8, 10 (fig. 8)

Remarque importante: Si bien que nous avons fait observé ci-dessus que la structure déterminée par rayons X s'accordait également avec les trois critères utilisés par C.D.T., il convient de noter ici que la conformation du cyclodécane (fig. 7c) proposée par ces auteurs s'accorde également avec les nouveaux arguments spectroscopiques présentés dans ce travail.

Dans cette conformation les angles de 118°5 seraient ceux des méthylènes 1, 2, 6, 7, ce qui a pour effet d'écarter l'un de l'autre les deux plus longs côtés du cycle, tandi que les méthylènes 3, 4, 5, 8, 9, 10 seraient ceux avec un angle CCC de 111°. Dès lors, les quatre méthylènes 3, 5, 8, 10, seraient ceux, en forte interaction, auxquels il faut attribuer les modes $\delta_{(CH2)}$ en 1481-1485 cm^{-1} en I.R. et 1477cm^{-1} en Raman, les méthylènes 1, 2, 6, 7, les plus dégagés au mode $\delta_{(CH2)}$ 1444 cm^{-1} et aux méthylènes 4 et 9 la fréquence de 1453 cm^{-1}.

Remarquons encore que, sur deux points de détail, cette conformation s'accorde mieux que celle de Dünitz, avec les spectres:

α) quoiqu'il soit dangereux de tirer des conclusions trop hâtives des intensités des bandes I.R. (cela devrait faire l'objet d'un nouveau travail), il est cependant assez vraisemblable, surtout dans le domaine des stretching, que les intensités des couples ν_a, ν_s du tableau 7 sont grosso-modo proportionnelles au nombre de méthylènes de chacune des familles caractérisées par leur angle CCC; cela se vérifie bien pour le cyclododécane. Or, nous constatons que le couple 2864-2924 cm^{-1}, attribué aux méthylènes d'angle 111° est plus intense que le couple 2843-2901 cm^{-1}, attribué aux méthylènes d'angle 118°. D'où l'on conclut qu'il y aurait plus de groupes méthylènes avec angle de 111° qu'avec angle de 118°; ceci est vrai pour la conformation de Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch, mais pas pour celle de Dünitz.

β) la structuration observée en haute résolution pour la bande à 1444 cm^{-1}, s'explique également mieux dans la conformation de Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch, où les quatre méthylènes correspondants sont contigus deux par deux (d'où possibilité

de couplages légers) tandis que dans la conformation de Dünitz, ils sont séparés par des méthylènes d'une autre famille.
Nous ne pensons pas pouvoir conclure sur ces seuls arguments, liés à la précision de l'extrapolation que nous avons faite de la règle empirique de Zbinden, ainsi qu'à l'examen de spectre à haute résolution dont l'interprétation, délicate, nécessiterait des mesures complémentaires.

5) Cycloheptane

Comme rappelé plus haut, plusieurs conformations ont été proposées pour ce cycle: bâteau, chaise, bâteau-gauche, chaise-gauche (fig 5), mais aucune donnée spectroscopique n'a encore conduit au choix pour l'une ou l'autre conformation. Hendrickson, cependant, par calcul des énergies potentielles propose la forme chaise-gauche comme la plus vraisemblable.

La règle de Zbinden nous montre que les angles CCC du cycloheptane sont de 112°, valeur calculée par Hendrickson pour tous les angles de la forme chaise-gauche; la valeur $\nu_a - \nu_s = 71\ cm^{-1}$ traduit l'inexistence d'effets d'interaction H...H prononcés entre méthylènes et la valeur $\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$ traduit une constante de force C-H semblable à celle du cyclohexane. Certes, Hendrickson calcule une distance H...H de 1,86 Å entre les positions 2,6 et 3,7, mais les méthylènes ne sont pas coplanaires comme dans le cas du cyclodécane par exemple.

Dès lors, il est permis d'exclure la forme bâteau et la forme chaise qui présentent de fortes répulsions H...H aux méthylènes en position 3,6 pour lesquels on aurait dû s'attendre à avoir au moins un mode $\delta_{(CH2)}$ de fréquence élevée.

Si les sept méthylènes ne diffèrent pas par l'angle 2α, les deux bandes observées en I.R. en 1451 et 1463 cm^{-1} révèlent la présence de deux types de méthylènes. Effectivement, la forme chaise-gauche contient quatre méthylènes syn-clinaux par rapport à un voisin, anticlinaux par rapport à l'autre (2, 3, 6, 7) et en interaction H...H; en position 1, 4, 5 les méthylènes sont syn-clinaux par rapport à leurs deux voisins, et, selon Hendrickson, les angles dièdres ne sont pas rigoureusement de 60°. Ces trois méthylènes en 1, 4, 5 ne subissent pas de répulsions H...H significatives.

Nous attribuons donc la bande en 1463 cm^{-1} aux quatre méthylènes 2, 3, 6, 7 et la bande à 1451 cm^{-1} aux trois méthylènes 1, 4, 5 (fig. 5c). A noter que cette dernière bande présente un sommet assez large, provenant peut-être de ce que les méthylènes de cette famille ne sont pas tous à fait identiques à cause des irrégularités d'angles dièdres. Les résultats spectroscopiques sont en accord avec la conformation chaise-gauche.

6) Cyclononane

Faute de produit, nous ne disposons malheureusement, ni de la région des stretching, ni du spectre Raman.

Trois bandes bien marquées dans la région des scissoring indiquent la présence d'au moins trois sortes de méthylènes différents. Si le squelette est celui indiqué par Dünitz et coll. pour le bromure de cyclononylammonium (fig. 199), l'interprétation est peu aisée, car le cycle est complètement asymétrique, les positions relatives étant surtout syn-clinales, mais avec des angles dièdres extrêmement variables.

On est évidemment tenté, sur la base de ce qui précède, d'attribuer la bande à 1448 cm^{-1} aux trois méthylènes les mieux dégagés, à savoir 2, 4, 9, les six autres méthylènes sont trois par trois en assez forte interaction H...H, deux seulement parmi eux étant cependant à peu près coplanaires (3, 8) avec une distance de 1,78 Å selon Dünitz. Dès lors, il est raisonnable de leur attribuer la bande à 1485 cm^{-1}, bande de fréquence la plus élevée, et la bande à 1475 cm^{-1} aux autres méthylènes.

7) Cycloundécane

Nous n'avons pas plus de données spectroscopiques que pour le cyclononane, et il n'existe pas de travaux par rayons X.

Il est frappant de constater qu'il n'y a ici que deux bandes δ (CH_2) : une à 1446 cm^{-1} et une autre à 1476 cm^{-1}.
Nous suggérons au vu de ces données, très semblables à celles du cyclododécane, que celui-ci conduirait à la structure du cycloundécane par enlèvement d'un méthylène dans un de ses quatre côtés, de la même manière

que la structure du cyclononane dérive de celle du cyclodécane. L'élévation de la fréquence la plus élevée, de 1470 à 1476 cm^{-1} traduirait un rapprochement des hydrogènes dans cette opération.

8) Cyclanes à nombre de carbone supérieur à 12.

Lorsqu'on examine les fréquences des modes $\delta_{(CH2)}$, épaulements exclus, observées en Raman et en I.R., du cyclotridécane au cycloheptadécane, on constate qu'il y a deux bandes, l'une se situant à 1444 cm^{-1} environ, l'autre qui se stabilise à 1460 cm^{-1} en venant de 1464 pour le cyclotridécane, de 1468 pour le cyclododécane, 1476 pour le cycloundécane ... Ceci indique que dans ces grands cycles, qui peuvent facilement s'arrondir, les interactions H...H deviennent négligeables. S'il subsiste une différence entre les méthylènes, c'est parce que ces interactions H...H ne sont pas seules à intervenir dans la différenciation; on est frappé par le fait que l'intensité de la bande à 1460 cm^{-1} croît relativement à celle de 1444 cm^{-1} dans la série étudiée. Elle est également voisine de la valeur trouvée dans les n-paraffines.

Cela suggère des structures allongées dont les méthylènes situés sur les deux longs côtés du cycle sont en position anti-périplane vis-à-vis l'un de l'autre, et donnent lieu à la bande vers 1460 cm^{-1}, tandis que les méthylènes d'extrémités ou d'angles sont nécessairement synclinaux, donnant lieu à la bande vers 1444 cm^{-1}.

Il est encore à remarquer que, pour C_{14} et C_{16}, le sommet de la bande de la plus basse fréquence est nettement détaché, tandis que pour C_{17} et C_{15}, ils forment un palier assez large, légèrement découpé. Cela pourrait provenir de ce que, pour les grands cycles à nombre pair de carbone, il y a seulement deux types de méthylènes, les quatre méthylènes des extrémités étant pareils, tandis que pour les cycles à nombre impair il y a nécessairement deux extrémités différentes. D'autre part, de C_{14} à C_{17}, on observe une constance remarquable de ν_a et ν_s, ce qui nous conduit, par la règle de Zbinden, à un angle CCC de 111°5.

On note également un épaulement à 2904 cm^{-1}; nous l'attribuons à l'harmonique du $\delta_{(CH2)}$ 1444 cm^{-1} légèrement déplacé et renforcé par résonance avec un mode de stretching CH.

C - Etude des Cyclanones

1) Considérations générales

a) L'introduction d'une fonction cétonique dans un cycle est susceptible d'altérer sa symétrie et de modifier sérieusement le comportement des deux groupes méthylènes en α ; moins sensiblement celui des méthylènes en β .

Comme nous l'avons rappelé plus haut, il est connu depuis longtemps et cela a été vérifié par deutération[34], que le $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$ est fortement abaissé pour se situer entre 1410 - 1420 cm^{-1}.

Ces méthylènes en α présentent un mode de stretching ν_s vers 2905 cm^{-1} et ν_a vers 2962 cm^{-1} (également vérifié par deutération)[34].

b) Zbinden et Hall ont étudié la cyclobutanone, la cyclopentanone, la cyclohexanone et la cycloheptanone, du point de vue angle $CC^{\alpha}C$, dans la région des stretching; les valeurs qu'ils obtiennent sont confirmées par nos mesures en ce qui concerne la cyclohexanone et la cycloheptanone.

Le tableau 8, analogue au 7, représente le choix des couples de fréquences ν_a et ν_s que nous avons fait pour la détermination des angles par la règle de Zbinden. D'une manière générale, l'angle $CC^{\alpha}C$ est de l'ordre de 98° $\pm$ 1 et de 105° à 112° pour les autres angles. Ces résultats sont à peu de chose près en accord avec ceux de Günthard. Nous ferons les remarques nécessaires pour chaque cas particulier dans la discussion qui va suivre.

c) Dans leur article susmentionné, Bürer et Günthard, répertoriant les fréquences des cyclanones, déclarent ne pouvoir confirmer l'hypothèse de travail de Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch sur la relation entre le nombre de bandes observées et celui de groupes de méthylènes non équivalents. Pour ce faire, ils donnent pour les cyclanones de C_6 à C_{15}, le nombre de bandes distinctes observées à l'état liquide en solution dans le CCl_4 (avec prisme en CaF_2), le nombre de bandes observées à l'état solide (- 170°) avec prisme en NaCl, et enfin le nombre de méthylènes non équivalents pour un groupe de symétrie C_2 ou C_s.

Il n'est évidemment pas étonnant que ces auteurs ne trouvent pas de corrélation systématique entre ces trois nombres; d'une part, on ne peut préjuger de l'importance des couplages intermoléculaires à l'état solide et des bandes supplémentaires qui en résultent; d'autre part, la règle C.D.T. affirme que, en l'absence de couplages significatifs, il y a au moins autant de méthylènes différents qu'il y a de bandes distinctes observées, mais elle ne dit pas qu'il y aura autant de bandes observées qu'il y a de méthylènes différents.

Il est bien évident que, si dans une cyclanone en C_{15} par exemple, on peut dire que mathématiquement il y a sept méthylènes différents, qui sont respectivement les couples 2,15-3, 14-4, 13- .... 8,9, pratiquement seuls les méthylènes en α, et peut-être ceux en β, seront influencés par la présence du carbonyle au point de donner des bandes de scissoring distinctes. Ceci n'enlève rien à l'utilité de la règle de C.D.T., bien au contraire. En effet, comme il apparaît déjà des discussions antérieures, la fréquence de scissoring est influencée par l'angle CCC, la disposition des méthylènes par rapport à leurs voisins et les interactions H...H. Dès le moment où des méthylènes présentent des fréquences de scissoring quasi égales, il y a énormément de chance pour qu'ils soient pratiquement identiques entre eux à chacun de ces points de vue (sauf compensation exacte de deux effets antagonistes). Comme finalement, ce sont ces caractères (angle CCC, orientation, H...H) qui sont déterminants dans la majorité des phénomènes chimiques et physico-chimiques auxquels ces méthylènes peuvent être mêlés, il s'en suit que l'hypothèse de travail C.D.T. donnera bien le nombre de types de méthylènes qu'il importe réellement de distinguer.

d) Les spectres de nos cyclanones de C_6 à C_{11}, dans la région du scissoring, présentent des différences avec ceux de Tursch [109]; d'une part, au moment où ces cyclanones ont été étudiées par Tursch, une défectuosité que l'on n'avait pas remarquée existait dans le système marquant les "tops de référence" du spectrophotomètre Hilger. Il en résulte que toutes les fréquences données par Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch sont trop faibles de 4 à 8 cm^{-1}; d'autre part, ces spectres

avaient été pris avec une optique en NaCl, d'où un plus grand nombre de bandes et épaulements mesurables dans nos spectres pris en CaF_2.

e) Goldenberg avait déjà remarqué [36] que la bande $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$ de la cyclohexanone présentait deux maxima voisins, ceux que nous mesurons en 1433 et 1425 cm^{-1}. Tous deux disparaissent par tétradeutération en α,α' et ne sont remplacés que par une bande unique $\delta^{\alpha}_{(CD2)}$ à 1135 cm^{-1}.

L'hypothèse la plus vraisemblable retenue par Goldenberg était d'attribuer ce dédoublement à une résonance de Fermi, probablement entre un harmonique du mode de rocking méthylène (situé vers 730 cm^{-1}) et le mode $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$. Or, nous constatons que dans la région des 1430 cm^{-1} à 1440 cm^{-1}, il y a toujours, pour toutes les cyclanones étudiées, soit un maximum, soit un épaulement, lequel est d'autant plus prononcé que le $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$ est de fréquence plus élevée. Ceci confirme l'interprétation de ce dédoublement par résonance de Fermi.

f) L'introduction d'un carbone trigonal dans les cycles de tailles moyennes, a pour effet d' "arrondir" le cycle. On constate, en effet, que la valeur de la fréquence des modes de scissoring la plus élevée dans les cyclanones (celle attribuée aux méthylènes en interaction) est plus petite que la valeur correspondante dans les cyclanes.

Ceci peut s'interpréter par le fait que les hydrogènes en interaction transannulaire sont plus éloignés les uns des autres. Rappelons ici que le potentiel additionnel, dû aux interactions entre hydrogènesnon liés, est extrêmement sensible à de petites variations de distance.

g) Corrélativement, l'ouverture à 120° environ d'un angle de cycle entraîne la diminution des autres angles. Cela se traduit, en accord avec la règle de Zbinden, par une augmentation de la fréquence moyenne $\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$, c'est-à-dire, de la constante k, naturellement beaucoup plus sensible pour les CH_2^{α} que pour les autres méthylènes.

Observons encore que, selon Torkington, l'angle HCH doit augmenter quand CCC diminue, ce qui doit conduire à un accroissement de $\nu_a - \nu_s$; c'est bien ce qu'on observe (sauf pour C_{10}) pour les méthylènes non situés en α.

TABLEAU 8

Composés	couples ν_a, ν_s	$\nu_a - \nu_s$	$\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$	$CC^{\alpha}C$	CCC
cyclohexanone	2898-2961	(64)	2929	100°	107°5
	2868-2944	76	2906		
cycloheptanone	2911-2958	(46)	2934	98°5	
	2859-2934	75	2896		110°5
cyclooctanone	2917-2954	(37)	2935	98°5	
	2861-2935	74	2898		110°
	2880-2948	68	2914		105°
	(2954)	(74)	2917		104°
cyclononanone	2915-2961	(46)	2938	97°5	
cyclodécanone	2912-2963	(51)	2937	97°5	
	2853-2912	59	2883		114°5
	2878-2931	53	2905		108°
cycloundécanone	2913-2962	(49)	2939	97°	

Par contre, pour les méthylènes situés en α nos valeurs $\nu_a - \nu_s$ sont systématiquement trop petites; cela provient de ce que, pour les CH_2^{α}, ν_a^{α}, et ν_s^{α} sont, dans chaque cas, des épaulements situés de part et d'autre du maximum à 2935 cm^{-1}, et que, vu la manière dont nous repérons nos épaulements, la valeur donnée pour ν_a^{α} est entachée d'une erreur vers les basses fréquences; il s'en suit une diminution notable de $\nu_a^{\alpha} - \nu_s^{\alpha}$. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude la position exacte de ces épaulements assez mal définis et d'apporter une correction sérieuse à ces valeurs. C'est pourquoi toutes ces valeurs $\nu_a^{\alpha} - \nu_s^{\alpha}$ sont entre parenthèses dans le tableau 8.

2) Interprétation générale de la région des stretching

Des considérationsprécédentes et de la comparaison des spectres des cyclanes et cyclanones (pour C_6, C_7, C_8 et C_{10}) il résulte que:

a) Pour chaque cyclanone apparaissent deux bandes généralement sous forme d'épaulements, correspondant à $\nu_s(CH_2)^\alpha$ et $\nu_a(CH_2)^\alpha$; la différence $\nu^\alpha_a - \nu^\alpha_s$ n'est pas significative, mais les erreurs de mesure se compensent en grande partie sur $\frac{\nu^\alpha_a + \nu^\alpha_s}{2}$, qui fournir l'angle $CC^\alpha C$, aux environs de 97 à 98°.

b) Les fréquences des maxima mesurables avec précision sont relevés d'une dizaine de cm^{-1} par rapport aux fréquences des cyclanes, ce qui correspond à une petite augmentation de k (de l'ordre de 0,5%), associée à une diminution des angles CCC.

c) Le massif de plus haute fréquence, outre qu'il se complique des maxima ou épaulements, dus à $\nu_a(CH_2)^2$ et $\nu_s(CH_2)^\alpha$, présente d'autres épaulements, souvent très peu marqués, comme pour les cyclanes. Il serait hasardeux d'en vouloir faire l'attribution. Si, pour les cyclohexanone , cycloheptanone, cyclooctanone, c'est encore possible, il n'en va plus de même pour les cyclononanone, cyclodécanone, cycloundécanone; tout au plus avons-nous pu proposer une attribution plausible pour la cyclodécanone, car nous disposons du spectre du cyclodécane à titre de comparaison ; pour la cyclononanone et la cycloundécanone, toute tentative d'attribution de ce massif ν^α_a serait sujette à caution.

d) Toutefois, le nombre de bandes distinctes dans la région des $\nu_s(CH_2)$, nous indique le nombre d'angles CCC nettement distincts, outre l'angle $CC^\alpha C$. Il y a une valeur pour la cyclohexanone, une pour la cycloheptanone, deux pour la cyclooctanone, trois pour la cyclononanone, deux pour la cyclodécanone, trois (et peut-être quatre) pour la cycloundécanone.

3) Interprétation générale de la région des scissoring

a) L'introduction du carbonyle dans les cyclanes fait apparaître une bande intense de basse fréquence (de 1412 à 1425 cm^{-1}), attribuable

à $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$, et traduisant la similitude des deux méthylènes en α (Tursch (109).

b) Cependant, cette bande intense est flanquée d'une ou plusieurs bandes faibles (maxima ou épaulements) de fréquences un peu plus élevées, trop peu intenses pour attribuer l'une d'elles à un méthylène différent, c'est-à-dire pour supposer que les deux méthylènes en α soient différents.

La cyclohexanone fait exception, les deux bandes en 1425 et 1433 cm^{-1} étant d'intensités voisines. Toutefois, il n'est pas concevable, précisément dans ce cas simple, que les deux CH_2^{α} soient différents. Nous avons donné ci-dessus une interprétation de ces bandes: exaltation par résonance de Fermi, d'harmonique du rocking méthylène avec le mode $\delta^{\alpha}_{(CH_2)}$

Remarquons que, si de pareils phénomènes ne se produisaient pas aussi nettement autour des $\delta_{(CH2)}$ des cyclanes (voir cependant l'allure des bases de ces bandes pour le cyclohexane, le cycloheptane, le cyclodécane), c'est parce que le rocking est de fréquence trop faible (700-720 cm^{-1}); par contre, la présence d'un mode $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$ vers 1410-20 cm^{-1} permet cette résonance; de plus les CH_2^{α} ont d'autres fréquences de rocking qui multiplient les possibilités de résonance.

c) La région des scissoring des méthylènes, non en α , doit être assez semblable à celle des cyclanes correspondants, à cela près qu'il faut s'attendre à des variations d'intensités, provenant notamment de ce que deux des méthylènes du cyclane sont devenus des CH_2^{α} dans la cyclanone, et de ce qu'un méthylène a été remplacé par un C=O. De plus, la diminution des interactions H...H (cf. plus haut), là cù il y en avait de notables donc surtout dans les cyclanes en C_8, C_9, C_{10} et C_{11} (avec un maximum dans C_9 et C_{10}), fait diminuer, de 10 à 15 cm^{-1}, la plus haute fréquence de la région.

Effectivement, on peut faire les observations suivantes:

1 - cycle en C_6 : La fréquence unique en 1453 cm^{-1} dans le cyclohexane subsiste dans la cétone correspondante (1452 cm^{-1}); nouvelle preuve que les interactions H...H sont peu importantes à des distances de

2,5 Å, ou, à tout le moins, n'ont que peu varié. La cyclohexanone a nécessairement un plan de symétrie.

2 - cycle en C_7: Abaissement de la plus haute fréquence de 1463 à 1456 cm^{-1}; diminution aussi de l'intensité de la bande de plus haute fréquence vis-à-vis de celle de plus basse fréquence, ce qui permet de conclure que c'est un méthylène de basse fréquence (1,4,5) qui a été remplacé par le carbonyle, et deux méthylènes de fréquence élevée (2, 3, 6, 7) qui sont devenus CH_2^{α} (fig. 5c); seule la position 1 pour le carbonyle est compatible avec ces conditions.

3 - cycle en C_8 : La fréquence 1479 cm^{-1} du cyclooctane devient 1464 cm^{-1} quand on passe à la cyclooctanone; la bande à 1450 cm^{-1} devient 1446 cm^{-1} et ne change quasi pas de fréquence, mais a un fort épaulement repéré en 1449 cm^{-1} (correspondant à un maximum réel plus élevé), et diminue d'intensité, relativement à la bande 1464 cm^{-1}; la bande en 1469 cm^{-1} a disparu comme maximum et est sans doute devenue l'épaulement en 1449.

Ces faits s'interprètent en admettant que le carbonyle occupe la position d'un des méthylènes en 1 ou 5 (vibrant à 1469 cm^{-1} dans le cyclooctane); deux des méthylènes, 2, 4, 6 et 8 (vibrant en 1450 cm^{-1}) sont devenus des CH_2^{α} ; les deux méthylènes 3 et 7 vibrent en 1464 cm^{-1} dans la cyclooctanone; le méthylène opposé à la fonction carbonyle vibre vers 1455 $\pm$ 3 cm^{-1} (épaulement repéré en 1449 cm^{-1}) (fig. 7a.).

4 - cycle en C_9 : Quand on passe du cyclononane à la cyclononanone, la bande en 1448 cm^{-1} (attribuée aux méthylènes 2, 4 et 9) subsiste à sa fréquence; les deux bandes en 1485 (méthylènes 3 et 8) et 1475 cm^{-1} (méthylènes 1, 5, 6 et 7) se réduisent à une seule en 1470 cm^{-1}, flanquée de deux épaulements.

Il nous paraît le plus vraisemblable que le carbonyle est en position 6 (assez bien dégagé, ce qui confirme sa bonne associativité avec le phénol[109]), les CH_2^{α} occupant les positions 5 et 7, qui sont semblablement disposés par rapport à la position 6 (d'où l'unicité des $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$). Le maximum en 1470 cm^{-1} correspondrait aux deux méthylènes 3 et 8, un des épaulements au méthylène en 1.

Etant donné les interractions dans ce cycle encombré, il ne serait pas étonnant qu'une distinction de moindre importance portant sur 3 ou 8 d'une part, 2, 4 ou 9 d'autre part, justifie le deuxième épaulement au maximum 1470 cm^{-1} et celui repéré en 1450 cm^{-1}, à moins qu'il ne s'agisse d'harmoniques. (Fig.9).

5 - cycle en C_{10} : Le spectre a la même allure générale pour le cyclodécane et la cyclodécanone, avec l'abaissement habituel des plus hautes fréquences et une diminution d'intensité du massif de plus basse fréquence, quand on passe des cyclanes aux cyclanones.

On obtient une explication cohérente de ces changements en plaçant le groupe carbonyle en position 1, avec les deux CH_2^{α} en positions 2 et 10. Cette position correspond aux règles de C.D.T. sur l'associativité avec le phénol et l'unicité de $\delta^{\alpha}_{(CH_2)}$. La bande en 1472-75 correspond donc aux méthylènes en 3, 4, 8, 9 ; celle en 1456 cm^{-1} au méthylène en 6; celle en 1445 cm^{-1} aux méthylènes en 5 et 7. (Fig.8)

6 - cycle en C_{11}: Nous avons dit que la conformation la plus vraisemblable pour le cycloundécane est celle du cyclododécane dans un des côtés duquel manquerait un méthylène. Cela s'accorde avec la simplicité du spectre du cycloundécane dans la région des $\delta_{(CH2)}$. Pour la cycloundécanone il subsiste deux massifs; celui de fréquence supérieure est à peine abaissé de 6 cm^{-1}, mais acquiert deux épaulements dont le rapport d'intensité est difficilement évaluable. Plusieurs raisons militent cependant en faveur d'une diminution relative de l'intensité de la bande de plus basse fréquence.

Si l'on veut respecter la faible associativité avec le phénol[109] et la similitude des deux CH_2^{α}, il faut placer le carbonyle à la pointe du cycle (c'est-à-dire au milieu du côté contenant seulement 3 liaisons C-C); cela fait pointer le C=O perpendiculairement au plan général du cycle.

Vu l'interaction du C=O avec les méthylènes en 3 et 9, à distances inégales d'ailleurs, il est normal d'assister à une différenciation de ces méthylènes et à une struturation de la bande de plus haute fréquence.

4) Remarques relatives à divers cycles

a) cyclohexanone: Dans la région du scissoring, les bandes 1425 et 1433 cm^{-1} ont été interprétées ci-dessus. Il est raisonnable d'attribuer la bande à 1452 cm^{-1} aux trois autres méthylènes, vu que le scissoring du cyclohexane se situe à 1453 cm^{-1}.

Nous ne voyons pas quelle attribution donner à 1465 cm^{-1}; peut-être la région des basses fréquences que nous avons relevée présente-t-elle des possibilités d'harmoniques ou de combinaisons. Il faut d'ailleurs rappeler que la bande 1453 cm^{-1} du cyclohexane est flanquée de deux épaulements assez importants à sa base en 1462 et 1469 cm^{-1}. De toute manière nous ne pouvons pas, vu sa faible intensité, attribuer 1465 cm^{-1} à un des méthylènes en α du C=O comme l'avait fait Goldenberg[36].

En Raman, la région des scissoring présente les mêmes fréquences qu'en I.R. à l'exception de la bande faible vers 1465 cm^{-1}; dans la région des stretching C-H figure une raie faible en 2825 cm^{-1}, qui ne peut être qu'un harmonique ou une combinaison; les autres raies correspondent à très peu de chose près aux bandes I.R. à l'exception de la bande en 2868 cm^{-1} qui existe vraisemblablement dans le spectre Raman, mais se trouve masquée par une raie de mercure.

A froid (- 180°), la région des scissoring subit des modifications profondes dont l'explication réside vraisemblablement dans les actions intermoléculaires; vu les petites dimensions de la cyclohexanone, et sa structure dérivant de l'hexagone, elle se prête fort bien à l'édification d'un réseau cristallin serré en forte interaction.

b) cycloheptanone: Les bandes principales ν_{CH} se retrouvent en Raman, une raie en 2895 cm^{-1} pourrait très bien correspondre au stretching symétrique des CH_2^{α}, car l'épaulement repéré en 2911 en I.R. correspond à un maximum de fréquence inférieure, étant relevée par la bande à 2934 cm^{-1}.

Dans la région du scissoring, le Raman présente deux bandes, une en 1413 cm^{-1} ($\delta^{\alpha}_{(CH2)}$) et l'autre forte, en 1446 cm^{-1}, qui couvre peut-être les modes correspondants en I.R., à 1446 et 1456 cm^{-1}.

D'autre part, si on a pu faire une interprétation plausible de la cycloheptanone au départ de la conformation la plus stable (chaise-gauche) calculée par Hendrickson, il ne faut pas perdre de vue que les valeurs de l'énergie calculées par cet auteur pour les formes chaise, chaise-gauche, bâteau et bâteau-gauche sont très rapprochées (respectivement 13,3, 11,7, 14,2 et 13,6 kcal/mole). On peut se demander si un calcul détaillé pour la cycloheptanone, tenant compte de l'angle du carbone trigonal, fournirait encore comme configuration la plus stable, celle de la chaise gauche.

c) cyclononanone: Les spectres de la région des ν_{CH} et des $\delta_{(CH2)}$ ont été pris en haute résolution sur un appareil Perkin-Elmer 125 *. Ils confirment nos spectres, sans apporter d'éléments supplémentaires; les petits maxima sont simplement plus aigus, comme il fallait s'y attendre.

d) cyclodécanone: On remarque que, dans la région du stretching de la cyclodécanone, les maxima bien marqués en 2983 et 2968 cm^{-1} du spectre du cyclodécane n'ont pas leurs correspondants. Cela confirme notre interprétation de ces maxima comme étant dus à des harmoniques des deux bandes $\delta_{(CH2)}$ à 1481 et 1485 cm^{-1}; comme dans la cyclodécanone, ces $\delta_{(CH2)}$ sont abaissés d'une dizaine de cm^{-1}, et que, d'autre part, la bande principale $\nu_a(CH)$ est remontée de 2924 à 2931 cm^{-1}, il n'y a plus que l'harmonique de 1475 cm^{-1} qui peut entrer en ligne de compte; c'est à lui que nous attribuons le fort épaulement repéré en 2941 cm^{-1}.

---

* Nous remercions la firme Van der Heyden, d'avoir bien voulu faire relever ces spectres, dans les laboratoires des usines P.E. à Bodenseewerk (Allemagne).

ADDENDUM

L E S C Y C L Y N E S

Nous n'avons pas cherché à faire une interprétation détaillée des spectres de ces composés, dont l'étude n'était pas prévue initialement dans ce travail, et qui ont été mis à notre disposition grâce à un travail de collaboration avec J. Dale [*]. Nous nous contenterons de mettre en évidence quelques régularités.

1 - Dans la région des stretching, on retrouve systématiquement une bande vers 2860 cm^{-1} et une autre vers 2932 cm^{-1}; cela correspond évidemment à des méthylènes d'angle CCC normal (110°). Un autre couple de bandes apparaît vers 2910 cm^{-1} (épaulement) et 2980 cm^{-1}: il est logique de l'attribuer aux méthylènes en α de la triple liaison (à l'instar de ce que nous avons vu pour les cyclanones); il en résulterait, pour les angles CCC de ces méthylènes un angle de l'ordre de 95°, auquel on s'attendait, vu la nécessité du cycle de se refermer malgré la présence de deux groupes de quatre carbones maintenus en ligne droite.

2 - Dans la région du scissoring apparaît dans chaque spectre une bande intense vers 1435 cm^{-1}, beaucoup plus intense dans le cyclododécosane-1,5,12, 16-tétraynes que dans le cyclotétradécane-1,8-diynes. Il est donc logique de l'attribuer au mode $\delta^{\alpha}_{(CH_2)}$. Pour le reste, on observe des bandes dont les fréquences semblent indiquer qu'il y aurait à considérer trois types de méthylènes (qui ne sont pas tous nécessairement présents dans chaque composé); en effet, ces bandes sont, soit vers 1460 à 1465 cm^{-1}, soit vers 1455 cm^{-1}, soit vers 1445 cm^{-1}.

---

[*] Chercheur à "l'European Research Associates", Bruxelles.

Il nous semble qu'une interprétation poussée des spectres, en relation avec la conformation, devrait essentiellement tenir compte de ce que la bande de plus haute fréquence résulte de méthylènes en interaction H...H plus ou moins prononcée (ce qui se traduit d'ailleurs par le fait que cette fréquence fluctue entre 1460 et 1466 cm^{-1}, d'un composé à l'autre).

Par exemple, à l'aide de modèles, on peut aisément représenter le cyclotétradécane-1,8-diyne, le cyclotétradécane-1,7-diyne et le cyclotridécane-1,7-diyne de telle manière que c'est seulement dans le premier qu'une interaction H...H importante a lieu, ce qui s'accorde avec une bande intense en 1463 cm^{-1} pour ce composé et la réduction de cette bande à un petit épaulement (ayant une autre origine) pour les deux autres composés.

On trouve dans l'annexe 4, les spectres de ces substances pour la région des scissoring et deux spectres de la région des stretching.

RESUME - CONCLUSIONS

Dans ce travail, le concept de "méthylènes différents de Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch a été approfondi, notamment en analysant la notion assez délicate de "couplage"; on a étendu les données spectroscopiques en étudiant le domaine du "stretching". On a pris les spectres infra-rouges dans de meilleures conditions (prismes de CaF_2, réseau) et on a relevé quelques spectres Raman.

On a tenu également compte des plus récentes données sur la conformation des cyclanes.

Les conclusions de cette étude sont données ci-desscus:

1 - La règle de travail de Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch, affirmant qu'une molécule contient au moins autant de méthylènes différents qu'elle présente de fréquences $\delta_{(CH_2)}$ différentes, est confirmée.

Il est précisé qu'elle est liée à l'absence de couplages significatifs entre les méthylènes d'une même espèce, ce qui donnerait lieu à des modes de vibration de fréquences distinctes.

Seul le cyclodécane, où il y a de fortes interactions H...H, a révélé (avec prisme de CaF_2) un dédoublement de fréquence de 4 cm^{-1}, dû à un couplage non négligeable entre deux méthylènes identiques; un tel couplage peut aussi se produire si deux méthylènes sont séparés par un hétéroatome (dioxane-1,4; dédoublement de 6 cm^{-1}).

Dans l'état actuel de nos connaissances, pour tenir compte de l'éventualité de pareils couplages, on peut énoncer ainsi l'hypothèse de travail susdite: "une molécule contient au moins autant de méthylènes différents qu'elle présente de fréquences $\delta_{(CH_2)}$ différant d'au moins 8 cm^{-1}" (valeur à ramener à 6 cm^{-1} en cas d'absence d'hétéroatomes).

A remarquer que cette condition supplémentaire sera automatiquement remplie si on prend les spectres dans des conditions standard avec un prisme de NaCl.

2 - La généralisation de la règle empirique de Zbinden et Hall, nous a permis de distinguer, par leurs fréquences de stretching ν_{CH}, les méthylènes d'angles CCC différents.

Tandis que la moyenne $\frac{\nu_a + \nu_s}{2}$ des fréquences symétriques et antisymétriques fournit une valeur d'angle CCC en parfait accord avec les déterminations par rayons X, la valeur $\nu_a - \nu_s$ permet de déceler les variations de l'angle HCH. Si celles-ci ne sont pas en accord avec celles de l'angle CCC, cela indique une forte interaction entre hydrogènes non liés.

On peut proposer la nouvelle règle: "une molécule contient au moins autant de méthylènes différant par leur angle CCC qu'elle présente de bandes ν_s CH distinctes". Nous maintenons la restriction "au moins", car des différences de 2° peuvent très bien ne pas produire le dédoublement escompté, faute de pouvoir résolvant, ou parceque la bande des méthylènes les moins nombreux serait noyée dans celle des plus nombreux.

3 - Il n'est pas possible d'établir entre l'angle CCC et la fréquence $\delta_{(CH2)}$ une relation semblable à celle de Zbinden. En effet, le mode de vibration $\delta_{(CH2)}$ d'un méthylène est influencé par de nombreux facteurs. En d'autres termes, les"méthylènes différents" distingués par leurs fréquences de scissoring se différencient essentiellement de quatre manières :

a) par leur orientation vis-à-vis de leurs voisins;
b) par leur angle CCC;
c) par interaction des hydrogènes non liés;
d) éventuellement par la nature chimique de groupes voisins non méthyléniques (cas des cycles substitués ou des hétérocycles) .

C'est au facteur a) qu'il faut essentiellement attribuer la différence entre les fréquences de scissoring dans les n-paraffines et le

cyclohexane; c'est au facteur c) qu'on est redevable de l'augmentation jusqu'à 1485 cm^{-1} de la fréquence de scissoring observée pour les cycles moyens les plus"encombrés" (C_9 et C_{10}).

C'est la présence d'un groupe carbonyle voisin qui produit l'effet le plus important sur $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$ (abaissement de fréquence de l'ordre de 40 cm^{-1} pour les CH^{α}_2 ; vient ensuite l'interaction entre hydrogènes nonliés qui peut élever la fréquence de 35 cm^{-1}; puis viennent les effets d'orientation mutuelle qui, agissant sur la constante de force des angles HCC, peuvent provoquer des différences allant jusqu'à 15 cm^{-1} sur la fréquence $\delta_{(CH2)}$; enfin, les variations de l'angle CCC peuvent entraîner des fluctuations de l'ordre de 10 cm^{-1} sur la fréquence de scissoring.

Il en résulte qu'on ne peut pas lier la fréquence de "scissoring" à la seule disposition relative des méthylènes adjacents; par exemple, dans le cyclooctane (fig.7), les méthylènes en positions 1,5, syn-clinaux par rapport à leurs deux voisins, vibrent en 1469 cm^{-1}; dans le cyclodécane (fig.8), les méthylènes en position 4 et 9, bien qu'également syn-clinaux par rapport à leurs voisins ont leurs $\delta_{(CH2)}$ en 1453 cm^{-1}; les méthylènes en 1,2,6,7, anti-périplans par rapport à un voisin, syn-clinaux par rapport à l'autre, vibrent en 1481-1485 cm^{-1}, mais, dans le cyclododécane (fig.10), avec une même disposition, les méthylènes des côtés du cycle, ont leur fréquence de scissoring en 1470 cm^{-1} seulement.

On ne peut pas davantage établir de corrélations entre le seul angle CCC et la fréquence de scissoring; outre l'exemple des n-paraffines et du cyclohexane, rappelons que, dans le cyclododécane (fig.10), les huit méthylènes des côtés avec un angle de 110°5, vibrent à 1470 cm^{-1}, alors que, dans le cyclohexane, avec un angle voisin de 111°5, cette fréquence est en 1453 cm^{-1}.

La notion de"méthylènes différents"est donc liée à un ensemble de plusieurs propriétés, dont chacune influe sur la fréquence du mode $\delta_{(CH2)}$.

4- Les résultats confirment, pour les cyclanes C_9 et C_{10} en solution CCl_4, des conformations semblables à celles obtenues par rayons X, à l'état solide, pour certains de leurs dérivés.

Ils confirment également le résultat des calculs d'Hendrickson pour le cycloheptane.

5 - Une conformation a pu être proposée pour le cycloundécane; il est donné des indications générales pour celles des grands cyclanes.

6 - Dans la région du mode $\delta_{(CH2)}$, les fréquences distinctes observées ont été attribuées aux différents méthylènes de chaque cycle. Cette attribution est notamment confirmée par la manière dont le spectre varie quand on passe des cyclanes aux cyclanones.

7 - Nous avons également pu préciser en quelle position se fixe le carbonyle dans chaque cyclanone et montrer qu'il y a, sur ce point, accord avec les deux autres règles de travail utilisées par Chiurdoglu, Dochaerd et Tursch[109] concernant l'unicité de la bande $\delta^{\alpha}_{(CH2)}$ et l'associativité avec le phénol.

8 - Le fait que l'ensemble de notre interprétation des spectres soit cohérent, constitue une confirmation indirecte de divers concepts utilisés:

a) pureté conformationnelle des dérivés étudiés (dans la limite de détection permise par l'I.R.)

b) entre méthylènes identiques contigus, il n'y a, par l'intermédiaire de la chaîne carbonée, aucun couplage pouvant conduire à des modes de vibration (tant en stretching qu'en scissoring) de fréquences différentes.

Signalons, toutefois, pour les molécules à centre de symétrie, une différence entre les modes u et les modes g observable par la comparaison des spectres I.R. et Raman (cf. cyclohexane et cyclodécane).

9 - La notion généralisée de méthylènes différents a été appliquée aux cyclodiynes, pour lesquels on trouve des angles $CC^{\alpha}C$ de 95°, et des angles CCC à caractère paraffinique. On a également attribué les fréquences de scissoring et de stretching aux méthylènes situés en α de la triple liaison.

10 - Il serait souhaitable de compléter ce travail par :

a) la prise des spectres du cyclononane et du cycloundécane, qui nous manquent;

b) une étude en R.M.N.;

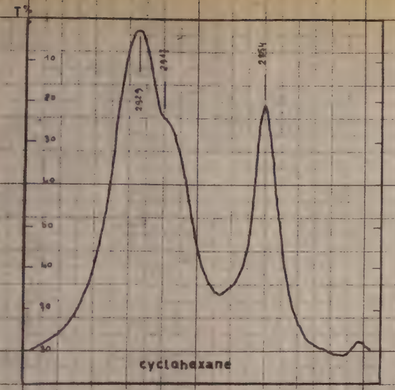
c) l'étude des spectres des mêmes composés après deutération sélective, pour vérifier les attributions;

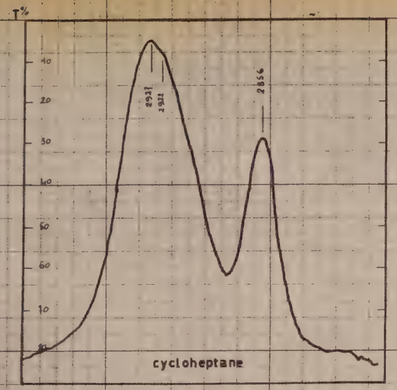
d) une étude par rayons X du cyclodécane (solidifié, a froid) pour lequel la conformation proposée autrefois par Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch est aussi en accord avec les données spectroscopiques.

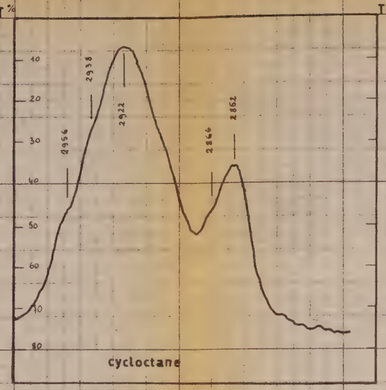
++++++++++++++++++++++++++

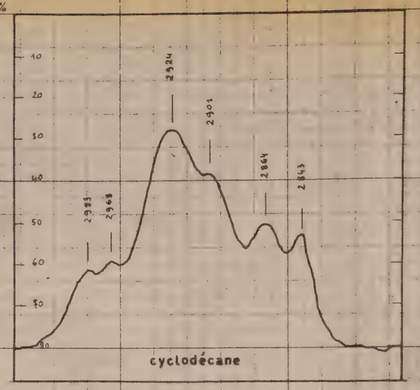
ANNEXE 1

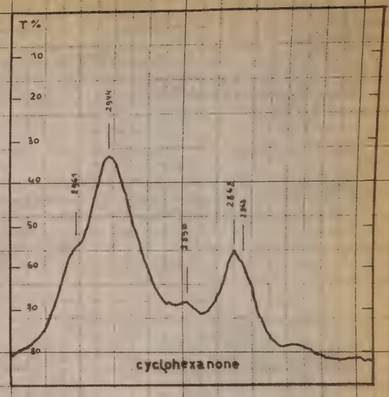
Spectres I.R. relevés avec le spectrophotomètre Hilger H 800.

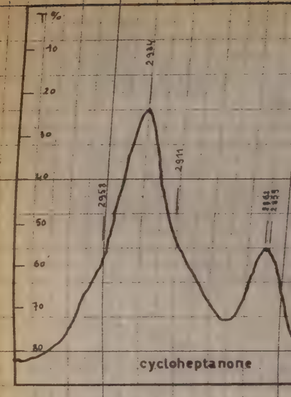

T%
2949
2925
2854
cyclohexane

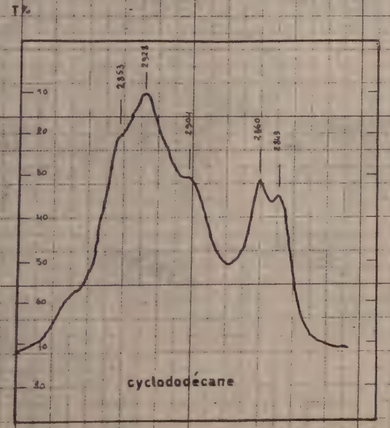

T%
2931
2921
2856
cycloheptane

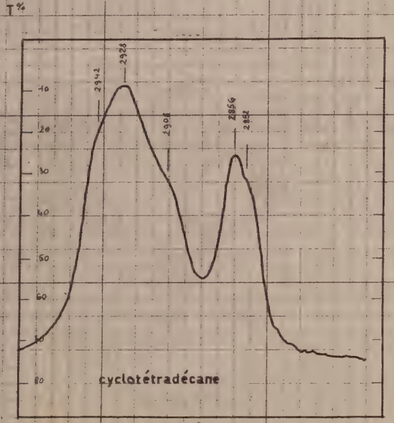

T%
2956
2938
2922
2866
2852
cyclooctane

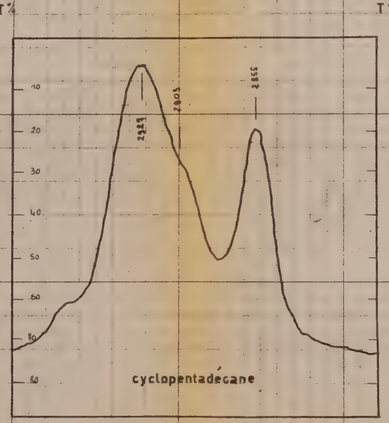

T%
2924
2901
2935
2908
2864
2843
cyclodécane

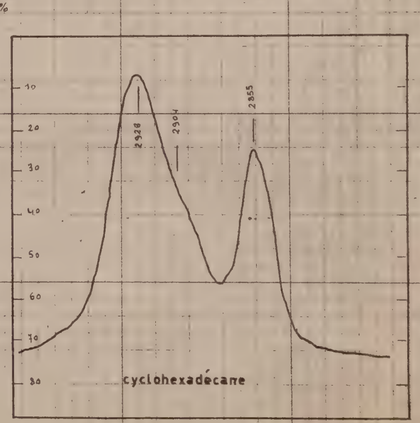

T%
2944
2861
2838
2864
2840
cyclohexanone

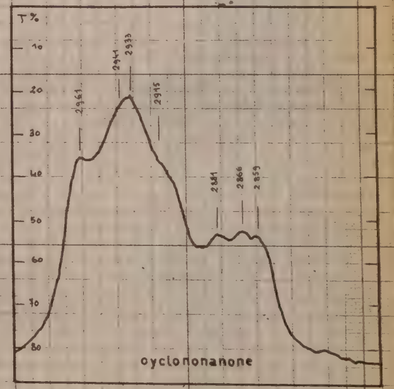

T%
2934
2911
2853
2845
2835
cycloheptanone

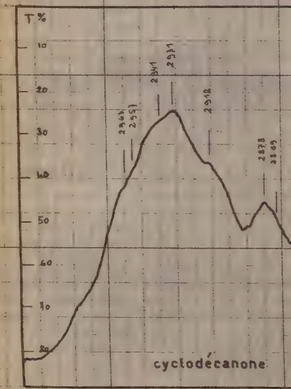

T%
2853
2928
2904
2860
2843
cyclododécane

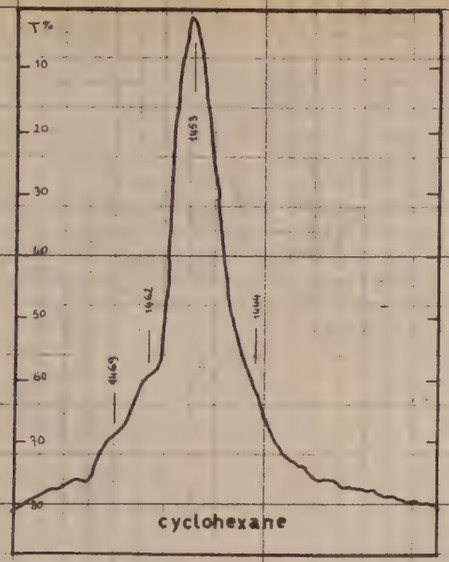

T%
2942
2928
2908
2866
2852
cyclotétradécane


T%
2925
2903
2855
cyclopentadécane

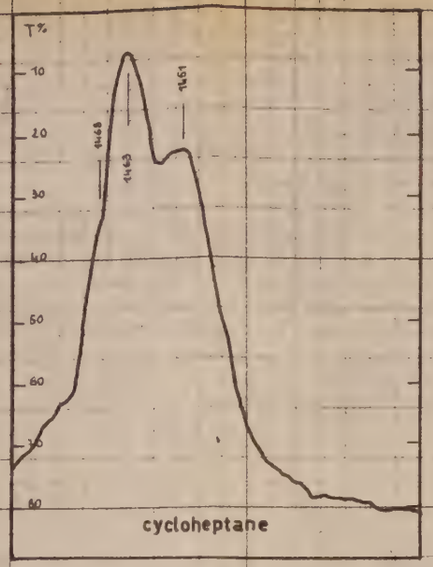

T%
2928
2904
2855
cyclohexadécane


T%
2941
2933
2961
2915
2881
2866
2859
cyclononanone

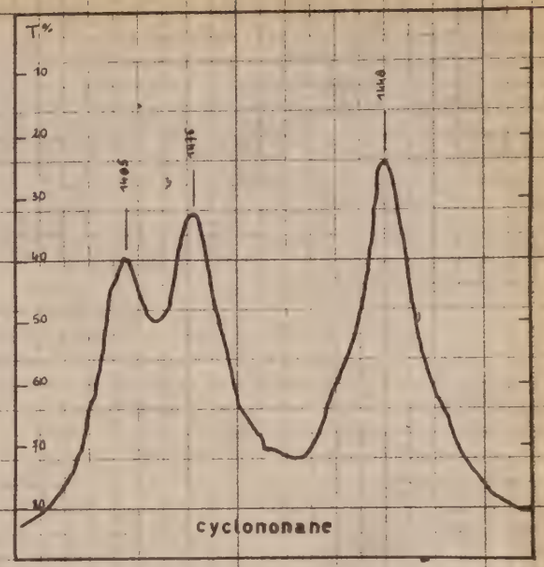

T%
2941
2953
2931
2911
2918
2928
2845
cyclodécanone



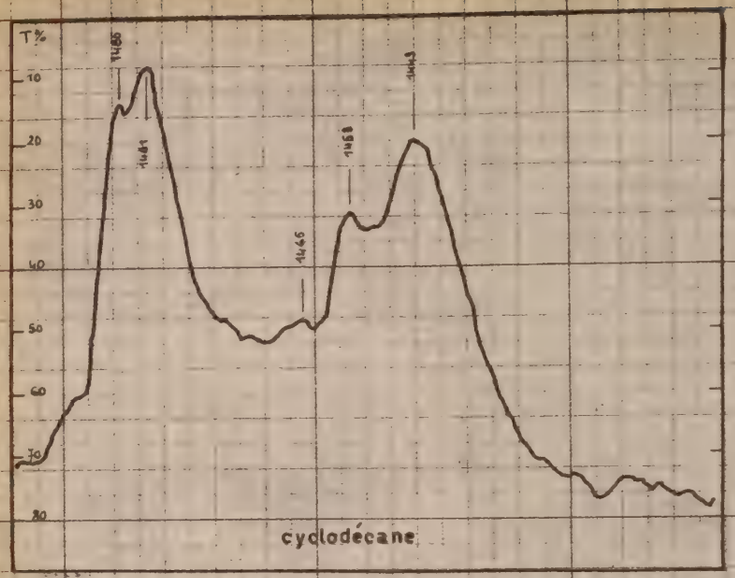
cyclohexane



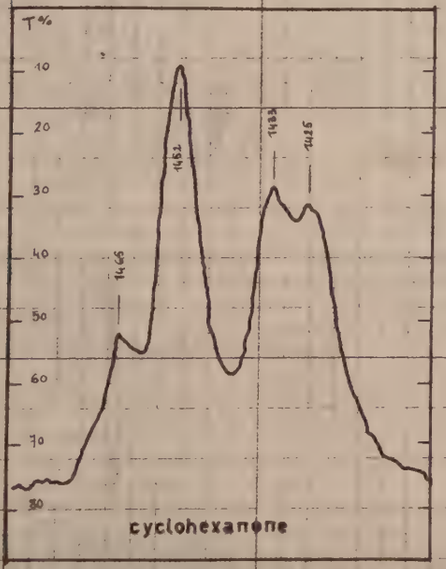
cycloheptane



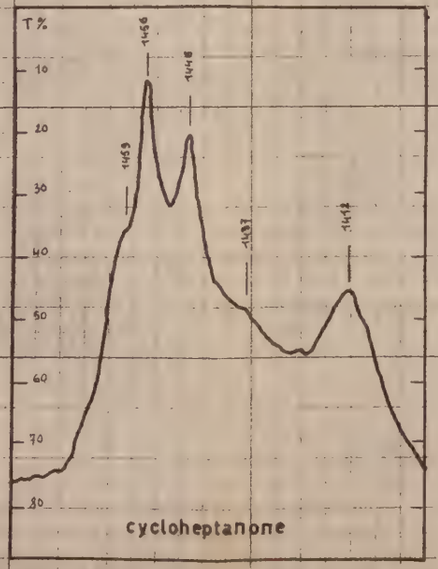
cyclononane



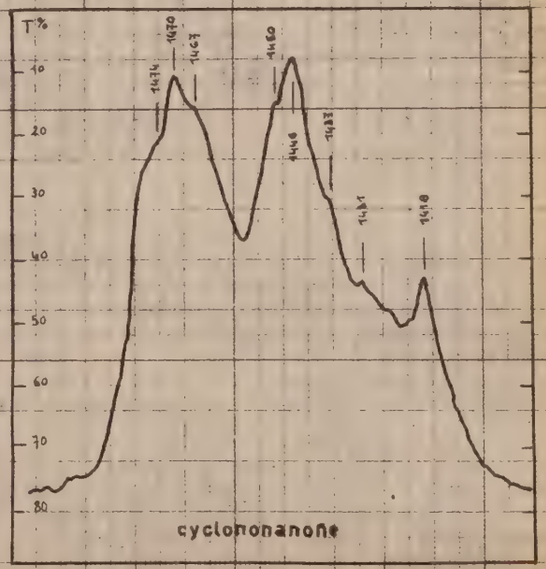
cyclodécane



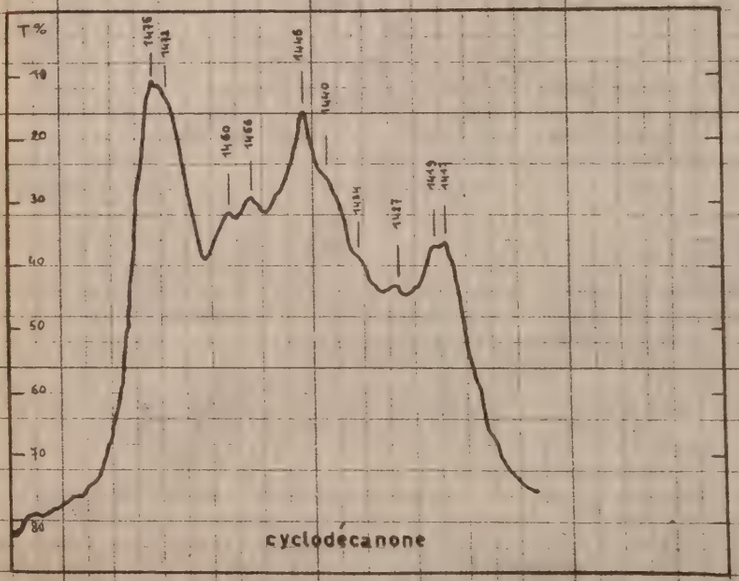
cyclohexanone



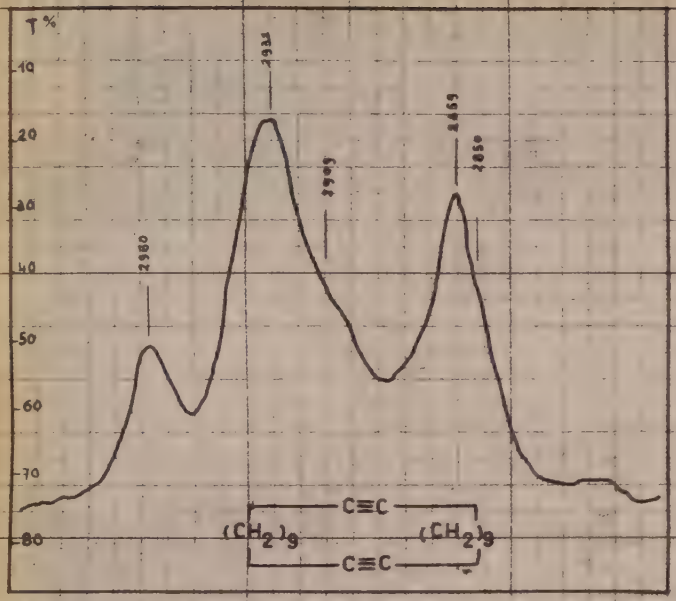
cycloheptanone

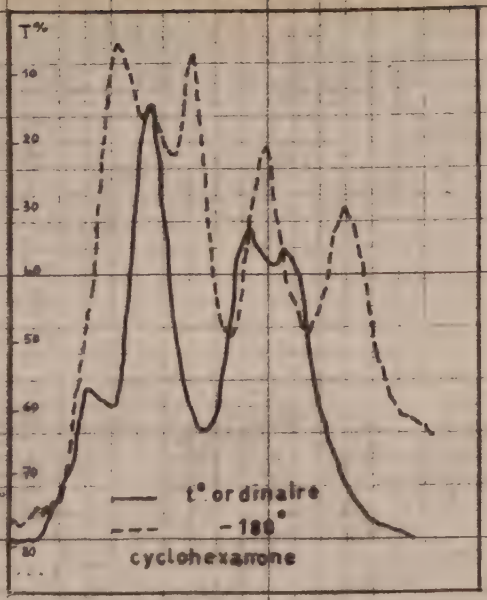


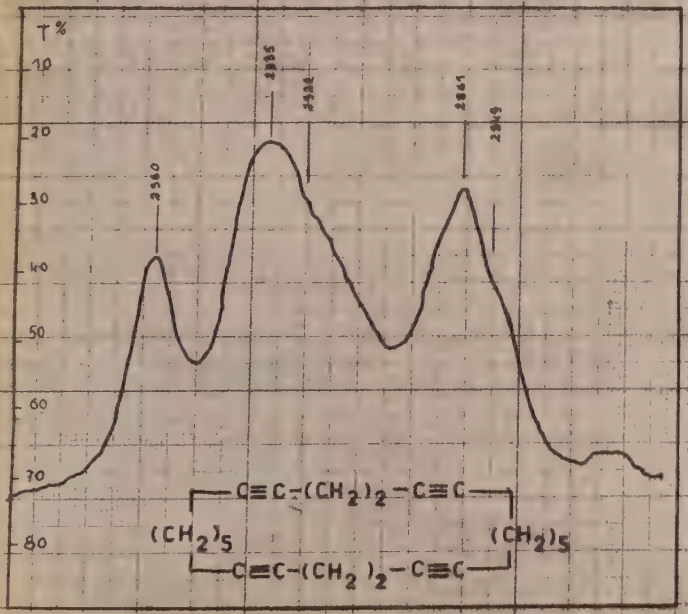
cyclononanone

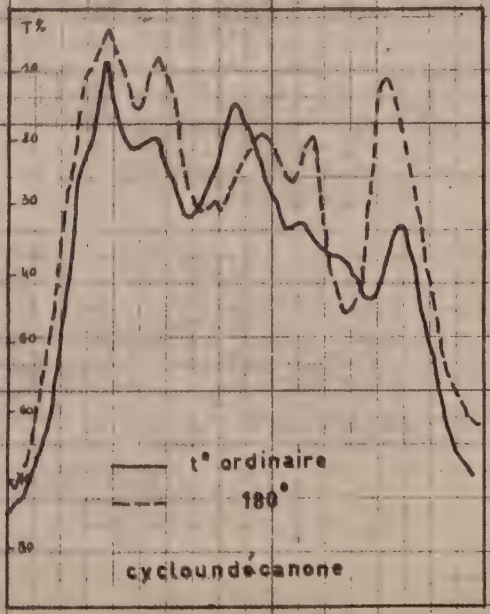


cyclodécanone


T%
10
20
30
40
50
60
70
80
2980
2935
2905
2865
2850
C≡C
(CH2)9
(CH2)9
C≡C


T%
10
20
30
50
60
70
80
t° ordinaire
-180°
cyclohexanone

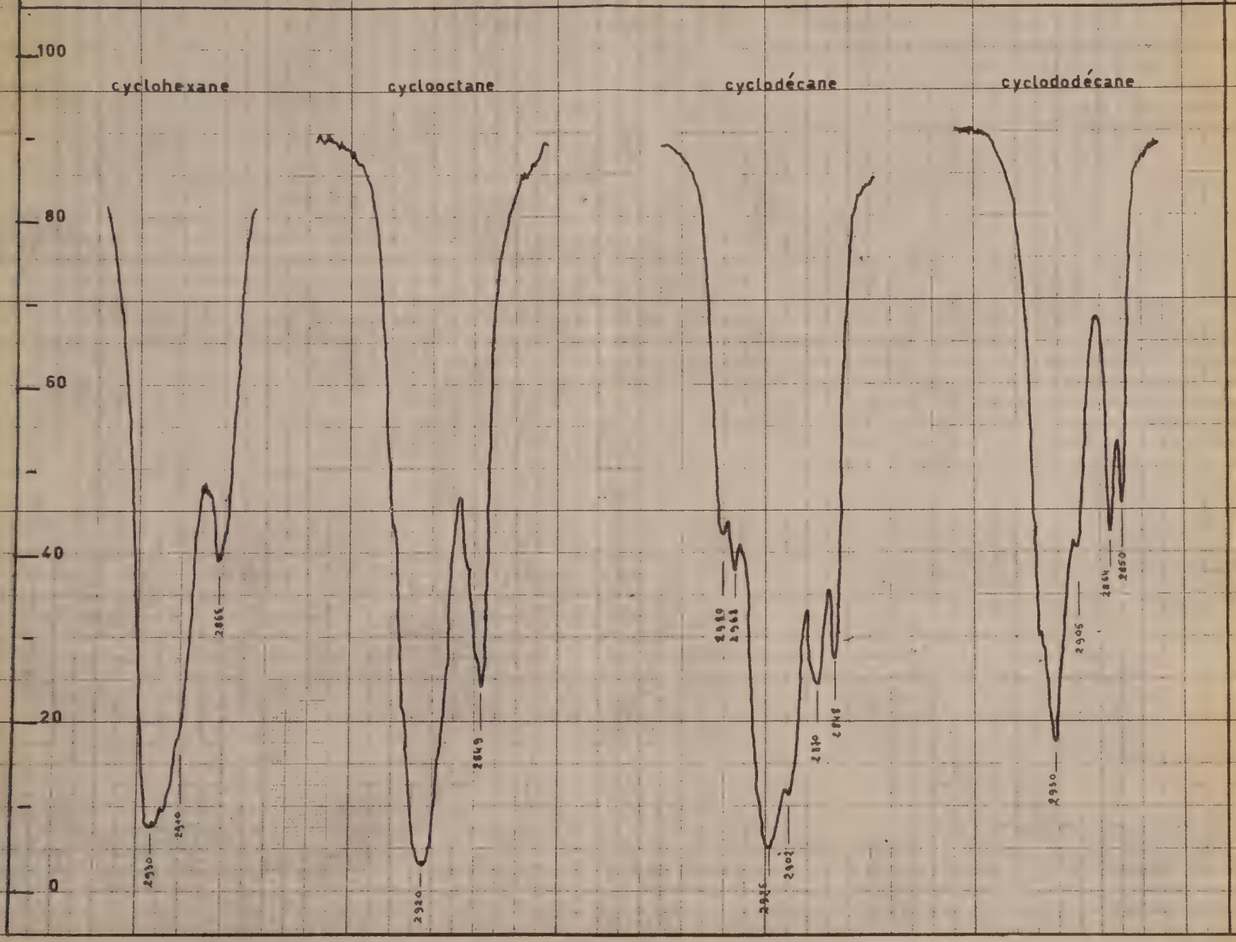

T%
10
20
30
40
50
60
70
80
2960
2935
2924
2861
2849
C≡C-(CH2)2-C≡C
(CH2)5
(CH2)5
C≡C-(CH2)2-C≡C


T%
10
20
30
40
60
80
t° ordinaire
180°
cycloundécanone

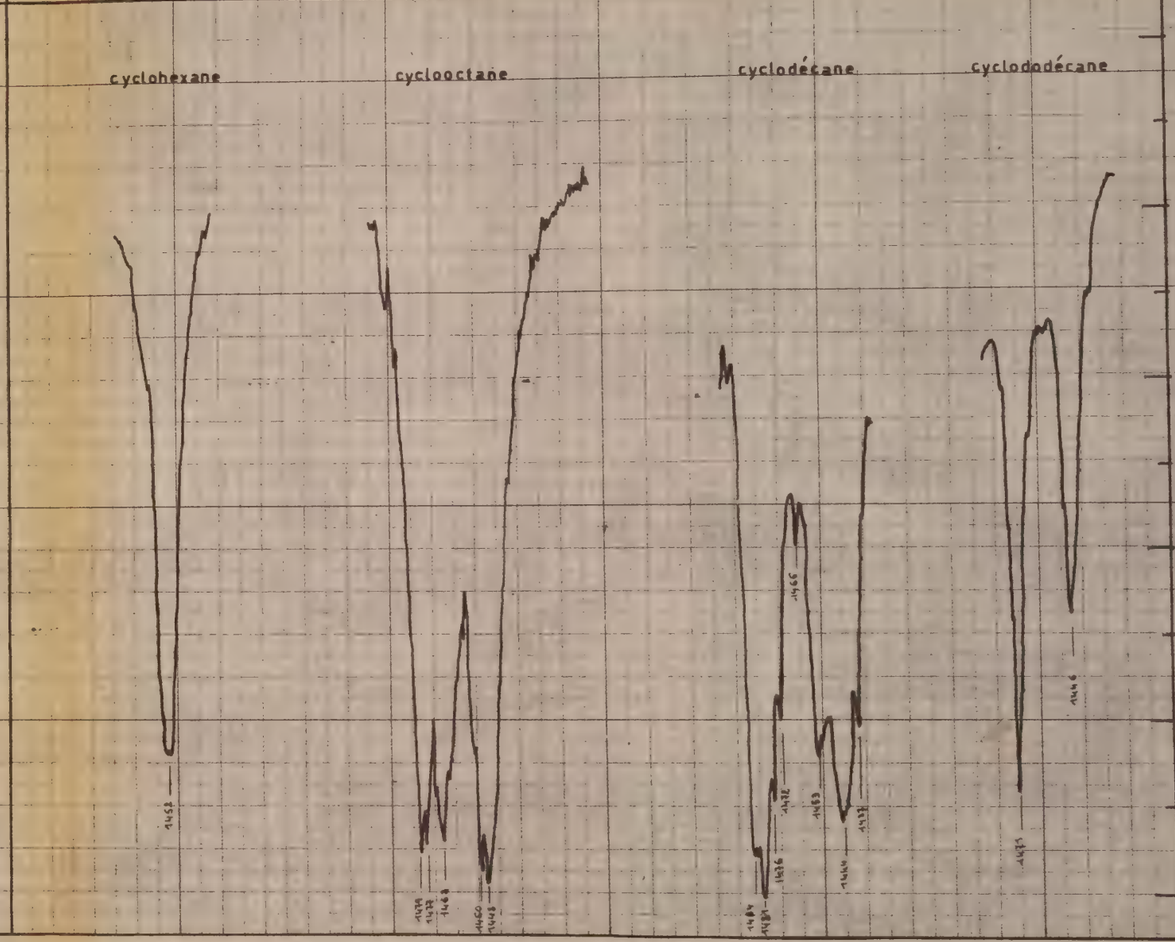
ANNEXE 2

Spectres I.R. relevés sur le spectrophotomètre Perkin-Elmer 125.

PERKIN-ELMER 125 : Région de la vibration de valence (stretching)

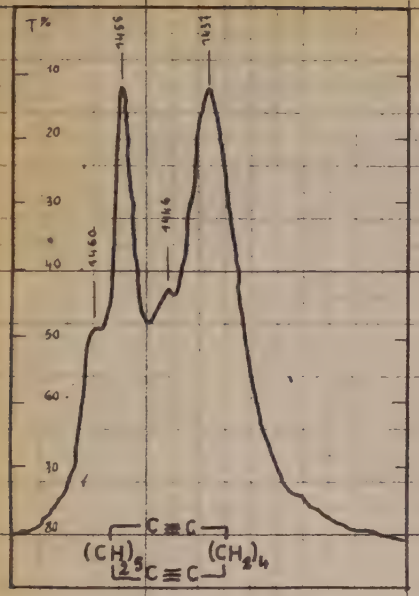


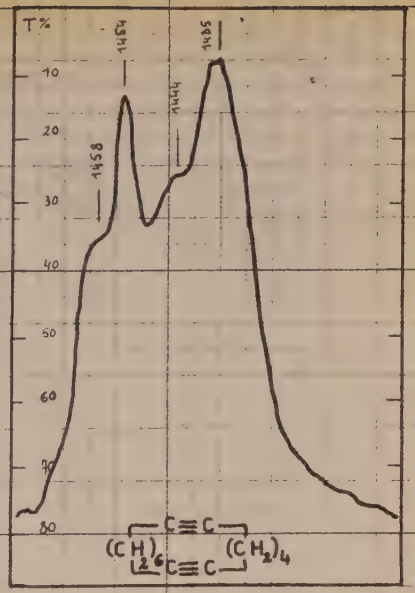
PERKIN-ELMER 125 : Région de la vibration de déformation (scissoring)

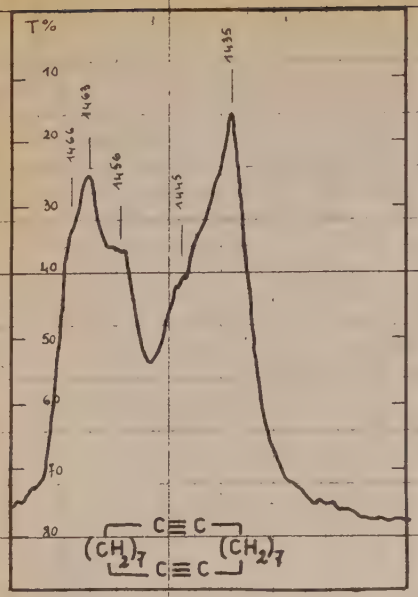


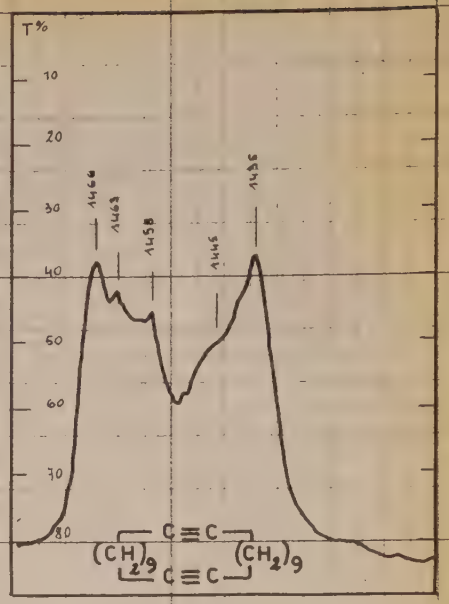
ANNEXE 3

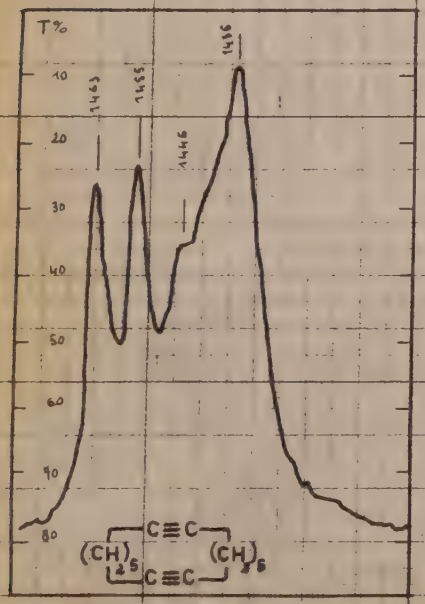
Spectres des cyclodiynes.
(Hilger H800)

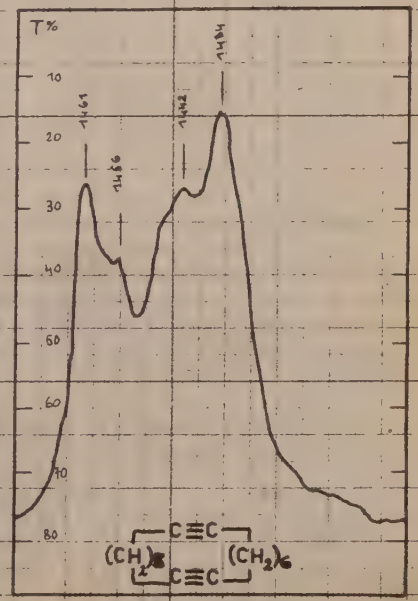

T%
1460
1456
1446
1437
C≡C
(CH2)5
C≡C
(CH2)4

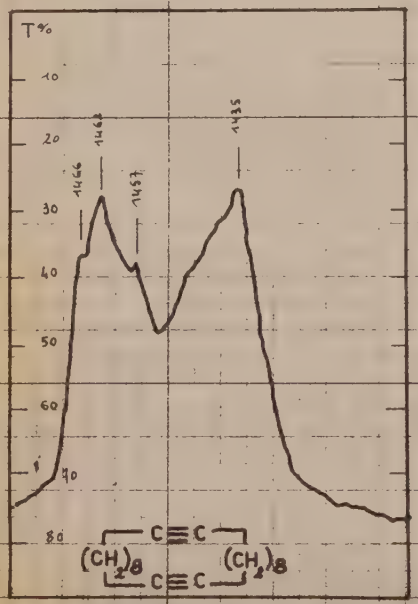

T%
1458
1454
1444
1435
C≡C
(CH2)6
C≡C
(CH2)4

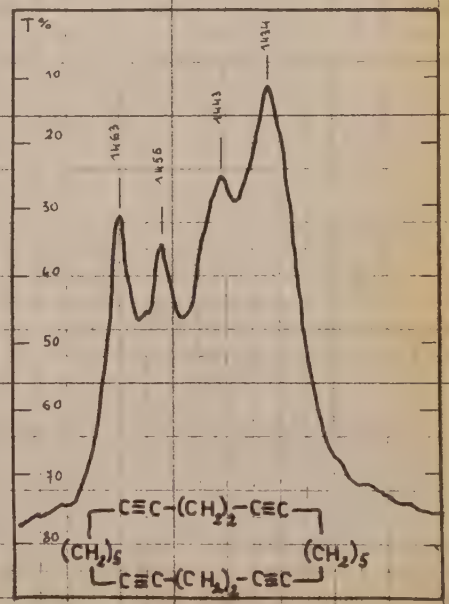

T%
1466
1463
1456
1445
1435
C≡C
(CH2)7
C≡C
(CH2)7


T%
1464
1463
1458
1445
1435
C≡C
(CH2)9
C≡C
(CH2)9


T%
1463
1455
1446
1436
C≡C
(CH2)5
C≡C
(CH2)5


T%
1461
1456
1442
1434
C≡C
(CH2)6
C≡C
(CH2)6


T%
1464
1457
1435
C≡C
(CH2)8
C≡C
(CH2)8


T%
1463
1456
1443
1434
C≡C-(CH2)2-C≡C
(CH2)5
C≡C-(CH2)2-C≡C
(CH2)5

ANNEXE 4

Notations des classes de symétrie et modes

C_p : un axe d'ordre p.
p = 1 aucune symétrie
p = 2 axes d'ordre 2, etc...

C_{pv} : un axe d'ordre p et p plans de symétrie passant par cet axe. Un type particulier est la symétrie C_s (C_{1v}) qui ne possède qu'un plan de symétrie.

C_{ph} : un axe d'ordre p et un plan de symétrie perpendiculaire à cet axe.

D_p : un axe d'ordre p et p axes d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre p.

D_{ph} : mêmes éléments que dans le groupe D_p, mais possédant de plus un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe d'ordre p.

Dp_d : un axe d'ordre p et p axes d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre p ainsi que p plans de symétrie bissectant les axes d'ordre 2 et passant par l'axe d'ordre 2 .

MODES:

A : symétrique par rapport à l'axe d'ordre n;
B : antisymétrique par rapport à l'axe d'ordre n;
1 : symétrique par rapport à un plan de symétrie;
2 : antisymétrique par rapport à un plan de symétrie;
g : symétrique par rapport au centre de symétrie;
u : antisymétrique par rapport au centre de symétrie.

BIBLIOGRAPHIE.

Ouvrages généraux et théoriques :

(1) L.J.Bellamy : Infra-red Spectra of complex molecules. Wiley, N.Y.1960

(2) G.Herzberg : Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand N.Y. 1945.

(3) J.H.Hibben : The Raman effect and its chemical applications . Reinhold N.Y. 1939.

(4) R.N.Jones and Sandorfy : in A.Weissberger "Technique of Organic Chemistry" vol. IX, Interscience N.Y. 1956.

(5) Kohlrausch : Ramanspektren, Hand-und Jahrbuch der Chemischen Physik. vol. IX. Becker and Erler , Leipzig 1943.

(6) S.Mizushima : Structure of molecules. Academic Press N.Y. 1954.

(7) N.Sheppard : Advanced in Spectroscopy, rotational isomerism. Interscience Publ. N.Y. 212 références.

(8) Wilson, Cross, Decius : Molecular Vibrations. Mc Graw Hill, 1955.

Littérature:

(9) N.L.Allinger : J.A.C.S. 79, 3447, (1957)

(10) N.L.Allinger : J.A.C.S. 81, 5727, (1959)

(11) N.L.Allinger,Zalkov : J.A.C.S. 83, 1144, (1961)

(12) N.L.Allinger, S.Greenberg : J.A.C.S. 84, 2394, (1962)

(13) V.A.Atkinson : Acta Chem. Scand. 15, 599, (1961)

(14) R.M.Badger : J. Chem. Phys. 2,128, (1934)

(15) R.M.Badger : J. Chem. Phys. 3,710, (1935)

(16) G.M.Barrow : J. Chem. Phys. 19, 345, (1951)

(17) L.S.Bartell : J. Chem. Phys. 32, 827, (1960)

(18) C.W.Beckett, K.S.Pitzer, R.Spitzer : J.A.C.S. 68, 2488, (1947)

(19) H.E.Bellis, E.J.Slowinski : Spectrochim. Acta 12, 1103, (1959)

(20) H.J.Bernstein : Spectrochim. Acta 18, 161, (1962)

(21) E.Billeter, T.H.Bürer, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 40, 2046,(1957)

(22) E.Billeter, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 40, 77, (1957)

(23) E.Billeter, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 40, 2054, (1957)

(24) E.Billeter, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 51, 686, (1958)

(25) E.Billeter, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 41, 338, (1958)

(26) A.T.Blomquist, R.E.Burge, A.C.Sucsy : J.A.C.S. 74, 3636, (1952)
(27) S.Bratoz : J. Chem. Phys. 23, 159, (1955)
(28) S.Bratoz, Mme S.Besnaïnou : J. Chim. Phys. 555, (1959)
(29) S.Bratoz, Mme S.Besnaïnou : J. Chem. Phys. 34, 1142, (1960)
(30) J.K.Brown, N.Sheppard, D.M.Simpson : Disc. Farad. Soc. 9, 261, (1950)
(31) R.F.Bryan, J.D.Dünitz : Helv. Chim. Acta 43, 3, (1960)
(32) T.Bürer, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 39, 356, (1956)
(33) T.Bürer, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 40, 2054, (1957)
(34) T.Bürer, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 43, 1487, (1960)
(35) J.Cantacuzène : J. Chim. Phys. 186, (1962)
(36) G.Chiurdoglu, Th.Doehaerd, C.Goldenberg : Chem. and Ind.
(37) G.Chiurdoglu, Th.Doehaerd, B.Tursch : Bull. Soc. Chim. Fr. 1322, (1960)
(38) G.Chiurdoglu, Th.Doehaerd, B.Tursch : Chem. and Ind. 1453, (1959)
(39) C.Cyvin : Spectrochim. Acta 1022, (1960)
(40) G.Dijkstra : Spectrochim. Acta 11, 618, (1957)
(41) J.Dünitz, V.Prelog : Angewandte Chemie 7, 896, (1960)
(42) J.D.Dünitz, H.M.M.Shearer : Helv. Chim. Acta 43, 18, (1960)
(43) J.D.Dünitz, H.M.M.Shearer : Proc. Chem. Soc. 348, (1958)
(44) J.D.Dünitz, H.M.M.Shearer : Proc. Chem. Soc. 268, (1959)
(45) J.D.Dünitz, K.Venkatesan : Helv. Chim. Acta 44, 2053, (1961)
(46) J.J.Fox, A.E.Martin : Proc. Roy. Soc. A, 162, 419, (1932)
(47) W.Gordy : J. Chem. Phys. 14, 304, (1946)
(48) Table of Wavenumbers : I.U.P.A.C. publ. par Butterworths.
(49) J.O.Halford / J. Chem. Phys. 24, 830, (1956)
(50) Handbook of Chemistry and Physics ; Chemical Rubber Publ.
(51) O.Hassel, Vierwoll : Acta Chem. Scand. 1, 149, (1947)
(52) J.B.Hendrickson : J.A.C.S. 83, 4537, (1962)
(53) E.Huber-Buser, J.D.Dünitz : Helv.Chim. Acta 44, 760, (1960)
(54) E.Huber-Buser, J.D.Dünitz : Helv. Chim.Acta 44, 2027, (1960)
(55) F.R.Jensen, D.S.Noyce, C.H.Sederholm, A.J.Berlin : J.A.C.S. 82, 1256, (1960)
(56) W.S.Johnson, V.J.Bauer, J.L.Margrave, M.A.Frisch, L.H.Dreger, W.N. Hubbard : J.A.C.S. 83, 606, (1961)
(57) R.N.Jones, B.Nollin, A.R.H.Cole : J.A.C.S. 74, 5662, (1952)
(58) R.N.Jones, B.Nollin : J.A.C.S. 74, 5648, (1952)

(59) G.W.King, B.L.Crawford : J. Mol. Spectr. 5, 421, (1960)
(60) J.G.Kirkwood,: J. Chem. Phys. 7, 506, (1939)
(61) A.J.Kitaygorodski : Tetrahedron 14, 230, (1961)
(62) J.M.Larnaudie : Thèse de doctorat; Paris.
(63) J.M.Larnaudie : Compt. Rendus : 232, 316, (1951)
(64) J.Lecomte : Bull. Soc. Chim. Fr. 1077, (1959)
(65) C.J.Liang, S.Krimm, G.B.B.M.Sutherland : J. Chem. Phys. 25, 543, (1955)
(66) J.W.Linnet : Quaterly Rev. 1947
(67) P.Lotte, L.Kellner : Trans. Farad. Soc. 218, (1945)
(68) H.L.Mc Murry : J. Mol. Spectr. 3, 203, (1959)
(69) H.L.Mc Murry : J. Mol. Spectr. 3, 216, (1959)
(70) H.L. Mc Murry : Anal. Chem. 24, 318, (1952)
(71) R. Mecke : Z. Phys. Chem. B 36, 347, (1937)
(72) S.Mizushima, Y.Morino,R.Fujishiro : J. Chem. Soc. Japan 62, 587, (1941)
(73) S.Mizushima, T.Simanouti : J. Chem. Phys. 17, 1103, (1949)
(74) G.Natta : Experientia 7, 28, (1957)
(75) B.R.Nielsen : J. Chem. Soc. 8, 143, (1940)
(76) B.R.Nielsen, A.H.Wootlet : J. Chem. Soc. 26, 1991, (1957)
(77) B.R.Nielsen : J. Mol. Spectr. 4, 488, (1960)
(78) R.Pauncz, D.Ginsburg : Tetrahedron 9, 40, (1960)
(79) W.B.Person, G.C.Pimentel : J.A.C.S. 75, 532, (1953)
(80) K.S.Pitzer : J. Chem. Phys. 8, 711, (1940)
(81) V.Prelog, W.Kings, T.Tombjenovic : Helv. Chim. Acta 158, 1352, (1962)
(82) V.Prelog : Bull. Soc. Chim. Fr. 1433, (1960)
(83) V.Prelog, L.Frenkiel, P.Barmar : Helv. Chim. Acta 30, 1741, (1947)
(84) H.Primas, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 39, 1182, (1956)
(85) H.Primas, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 36, 1659, (1953)
(86) H.Primas, Hs.H.Günthard : Helv. Chim. Acta 36, 1791, (1953)
(87) P.von Ragué Schleyter : J.A.C.S. 83, 1368, (1961)
(88) D.A.Ramsay , G.B.B.M.Sutherland : Proc. Roy. Soc. A 190, 245, (1947)
(89) R.S.Rasmussen : J. Chem. Phys. 11, 249, (1943)
(90) Sachse : Ber. 23, 1363, (1890)
(91) H.M.M.Shearer, V.Vaud : Acta Cryst. 9, 379, (1958)
(92) N.Sheppard, D.M.Simpson : J. Chem. Soc. 23, 582, (1955)
(93) T.Simanouti : J. Chem. Soc. 17, 734, (1949)

(94) D.M.Simpson, G.B.B.M.Sutherland : Proc. Roy. Soc. A 199, 169, (1949)
(95) R.G.Snyder, N.Sheppard, D.M.Simpson : Quaterly Rev. 7, 19, (1953)
(96) R.G.Snyder :J. Chem. Phys. 27, 969, (1957)
(97) R.G.Snyder : J. Mol. Spectr. 4, 411, (1960)
(98) R.G.Snyder : J. Mol. Spectr. 7, 116, (1961)
(99) R.S.Stein : J. Chem. Phys. 23, 734, (1955)
(100) R.S.Stein, G.B.B.M.Sutherland : J. Chem. Phys. 22, 1933, (1954)
(101) R.S.Stein, G.B.B.M.Sutherland : J. Chem. Phys. 22, 1993, (1954)
(102) M.Stoll, A.Rouvé : Helv. Chim. Acta 30, 1822, (1947)
(103) O.H.Theimer : J. Chem. Phys. 27, 408, (1957)
(104) O.H.Theimer : J. Chem. Phys. 27, 1041, (1957)
(105) P.Torkington : J. Chem. Phys. 19, 528, (1957)
(106) P.Torkington : J. Chem. Phys. 18, 768, (1960)
(107) Tschamler : Disc. Farad. Soc. 9, 261, (1950)
(108) Tschamler : J. Chem. Soc. 22, 1845, (1954)
(109) B.Tursch : Dissertation doctorale; Université Libre de Bruxelles Service de Chimie Alicyclique: Prof. G. Chiurdoglu.
(110) G.Van, D.Thiers : Proc. Chem. Soc. 389, (1960)
(111) E.Van Landuyt : Dissertation doctorale; Université Libre de Bruxelles Service de Chimie Alicyclique: Prof. G. Chiurdoglu.
(112) R. Zbinden : J. Mol. Spectr. 3, 654, (1959)
(113) R. Zbinden,M.K.Hall : J.A.C.S. 82, 1215, (1960).

DEUXIÈME THÈSE :

Stéréochimie de la cyclisation acido-catalysée en série sesquiterpénique

Vu et permis d'imprimer

MONTPELLIER, le 29 mars 1963.

Le Recteur de l'Académie
de Montpellier,

C. RICHARD

VU et approuvé

MONTPELLIER, le 25 mars 1963.

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

B. CHARLES